

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 29 '51

Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

Marburger Diskussionstagung 1950

Unter Leitung von Prof. F. H. Müller (Marburg/Lahn)

I N H A L T

(siehe inliegendes Bandinhaltsverzeichnis)

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14**, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krodorf b. Gießen**, Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. J. Reistötter, Berlin-Steglitz, Buggestr. 10b** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzise und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturkosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West, Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036** (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

Marburger Diskussionstagung 1950

unter Leitung von Prof. F. H. Müller, Marburg/L.

Geleitwort

Das charakteristische physikalische Verhalten makromolekularer Substanzen wird am auffälligsten, wenn man diese im reinen, allenfalls im weichgemachten Zustand untersucht. Über das Verhalten des einzelnen, isolierten Makromoleküls besteht schon eine gewisse Klarheit aus den Untersuchungen an Lösungen. Die Forschung über den „festen Zustand“ ist dagegen noch völlig im Fluß. Dieser Zustand aber ist der der Anwendung. Man dürfte also mit Recht ein gleichzeitiges Interesse von Wissenschaft und Technik an seiner weiteren Klärung erwarten.

Mögen gewisse Teilgebiete, z. B. Röntgenstreuung, rheologisches Verhalten, einzeln schon zur Diskussion gestanden haben, so sind doch die wechselseitigen Beziehungen aller dieser Teilgebiete bisher u. W. noch nicht bewußt herausgestellt worden. Auch darum schien es erfolgversprechend, gerade das gewählte Thema zum Gegenstand einer Diskussionstagung zu nehmen.

Der Initiative von Herrn F. H. Müller ist es zu verdanken, daß sich am 15. und 16. Mai 1950 ein Kreis interessierter Wissenschaftler und Techniker zusammensand, der im Anschluß an die wohlbalancierten Überblicke, gegeben von ausgezeichneten Kennern der einzelnen Gebiete, ausführliche Aussprache pflegte.

W. Jost (Marburg/L.)

Vorwort

Ein in voller Entwicklung befindliches Gebiet läßt sich zweifellos in einer Diskussionstagung erfolgreicher behandeln als in einer normalen. Um das weitgespannte Thema richtig auszuschöpfen, ist es jedoch dabei notwendig, die Einzelthemen der Referate nicht dem Zufall zu überlassen, sondern in einem sinnvollen Zusammenhang auszuwählen. Ebenso wichtig aber ist es, die Referate den Teilnehmern geraume Zeit vor Beginn der Veranstaltung zugänglich zu machen.

Die Erfüllung der zweiten Bedingung ließ sich durch die dankenswerte und verständnisvolle Unterstützung des Verlages Dr. D. Steinkopff, Darmstadt erreichen. Indem damit der Inhalt der Referate bereits als bekannt vorausgesetzt werden konnte, verblieb den Vortragenden nur die Aufgabe, ihre Ausführungen kurz in Erinnerung zu bringen, und der größte Teil der Zeit stand der Diskussion zur Verfügung.

Die Erfüllung der ersten Bedingung durch die Übernahme vorbestimmter Referate ist der außerordentlich bereitwilligen Mitarbeit der angefragten Herren zu verdanken. Sie haben damit einen maßgebenden Anteil an der Schaffung der Voraussetzung für eine wirksame Diskussion. Diese wiederum konnte nur zustandekommen durch die regsame Anteilnahme der Tagungsbesucher, deren Zahl sich auf etwa 140 Vertreter von Wissenschaft und Technik belief, unter ihnen folgende gern begrüßte Gäste aus dem Ausland: Prof. Dr. R. M. Barrer, Aberdeen, Dr. K. Dialer, Basel, Dr. J. Donnet, Strasbourg, Dr. M. Francis, Düsseldorf, Dr. A. Keller, Manchester, Prof. Dr. O. Kratky, Graz, Prof. Dr. H. Kubn, Basel, Prof. Dr. G. Natta, Milano, Prof. Dr. A. Peterlin, Ljubljana, Prof. Dr. A. Smekal, Graz, Dr. Szás, London. Man darf es als erfreuliches Zeichen der Erweiterung des internationalen wissenschaftlichen Gedankenaustausches ansehen, daß diese ausländischen Forscher trotz der kurzfristigen Einladung und der noch immer notwendigen Formalitäten die weite Reise auf sich genommen haben.

Die Durchführung der Tagung wäre nicht möglich gewesen, wenn nicht Industriekreise in bereitwilligster Weise finanzielle Beihilfe geleistet hätten, aus der die mit einer solchen Veranstaltung zwangsweise verbundenen beträchtlichen Unkosten gedeckt werden konnten. Ihnen muß, da erst hiermit die Durchführung der Tagung gesichert war, mein besonderer Dank gelten. Sie haben zugleich bezeugt, daß Wissenschaft und Technik zusammengehören.

Die Wiedergabe der Referate allein hätte nur einen Teileindruck des Ergebnisses der Tagung vermitteln können, beträgt doch der Umfang der Diskussion textmäßig fast soviel wie der der Referate. Wenn man berücksichtigt, daß in den Diskussionen ein konzentriertes Excerpt von Meinungen, zusätzlichen Tatsachen, sowie von spontanen Überlegungen und Anregungen enthalten ist, wird man verstehen, daß auch der bereitwilligen Mitarbeit (und Geduld) der Diskussionsteilnehmer an der Erfassung aller dieser Bemerkungen ein besonderer Dank gebührt.

Durch Mithilfe von Verlag und allen Mitwirkenden ist es daher erst möglich geworden, im vorliegenden Band der Kolloidzeitschrift das Gesamtergebnis der Tagung nunmehr der Öffentlichkeit zu unterbreiten.

Marburg/L., im Oktober 1950

F. H. Müller (Marburg/L.)

Aus dem Institut für Zelluloseforschung der AKU, Utrecht/Holland

Bestimmung des kristallinen Anteils in makromolekularen Systemen auf röntgenographischem Wege*))**

Von P. H. Hermans

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 19. März 1950)

1. Einleitung

Die Untersuchung mit Röntgenstrahlen hat bekanntlich ergeben, daß manche makromolekulare Systeme einen kristallinen Anteil enthalten. Nach den heutigen Ansichten handelt es sich um kleine submikroskopische Bereiche dreidimensionaler gittermäßiger Ordnung, die (wahrscheinlich ohne scharfe Begrenzung) abwechseln mit weniger geordneten (oder eventuell völlig ungeordneten) Gebieten. Diese werden manchmal als die „amorphen“ Anteile bezeichnet.

In den letzten Jahren ist man dargegangen, mittels physikalischer Methoden zu versuchen, den mengenmäßigen Anteil der kristallinen Substanz in solchen Systemen zu bestimmen. Bei diesem Unternehmen ist es richtig, sich von vornherein klar zu machen, daß die Ergebnisse günstigenfalles bloß eine erste Approximation darstellen können und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die begriffliche Trennung in kristalline und nichtkristalline („amorphe“) Anteile ist an sich schon eine Approximation, da kontinuierliche Übergänge zwischen diesen Ordnungszuständen existieren werden.

2. Die gittermäßige Ordnung des kristallinen Anteiles ist in diesen Systemen gewöhnlich merklich mangelhafter ausgebildet als in den gewöhnlichen niedermolekularen Kristallen. Die physikalischen Materialkonstanten dieses Anteiles werden daher im allgemeinen nicht ganz scharf definiert sein.

3. Die nichtkristallinen Anteile können noch verschiedene Ordnungszustände repräsentieren. Ihre physikalischen Eigenschaften werden daher ebenfalls nicht scharf definiert sein.

Zur approximativen Ermittlung des kristallinen Anteiles liegt im Prinzip folgender Weg vor. Man versucht die physikalischen Eigenschaften einerseits der völlig kristallinen und andererseits der völlig amorphen Substanz zu bestimmen. Mit Hilfe der entsprechenden Eigenschaften des partiell kri-

stallinen Materials läßt sich dann dessen Gehalt an kristalliner Substanz berechnen oder abschätzen.

Am günstigsten sind diejenigen Fälle, in denen man die Substanz unter zugänglichen Bedingungen nach Wunsch auch in dem röntgenamorphen Zustand in die Hand bekommen kann, wie es z. B. beim Kautschuk und beim Polyäthylen möglich ist, und so das Verhalten der nichtkristallinen Substanz studieren kann.

Der völlig kristalline Zustand ist hingegen immer unerreichbar. Es läßt sich aber aus einer gelungenen röntgenographischen Gitterbestimmung an einer partiell kristallisierten Substanz die Dichte des kristallinen Zustandes bestimmen. Dichtebestimmungen sind denn auch schon vielfach herangezogen zur Abschätzung des kristallinen Anteiles¹⁾.

Die ersten röntgenographischen Versuche zur Bestimmung des kristallinen Anteiles sind ebenfalls beim Kautschuk unternommen worden. Die völlig amorphe Substanz gibt im Röntgenbild einen breiten Ring (sogen. „amorphen Halo“). In partiell kristallisierten Präparaten ist dieser Ring ebenfalls noch, aber mit verminderter Intensität, vorhanden. Außerdem treten dann auch „kristalline“ Interferenzen auf. Indem man die Menge des amorphen Anteiles proportional der im Maximum des amorphen Ringes auftretenden Intensität stellt, läßt sich in dieser Weise bei Anwendung geeigneter Aufnahme- und Meßtechniken der amorphe Anteil bestimmen.

Dieser Weg wurde zuerst von Field²⁾ beschritten. Nachher zeigten Goppel und Arlman³⁾, daß Field methodische Feh-

¹⁾ Z. B. für Kautschuk durch A. van Rossem und J. Lotichius, *Kautschuk* **5**, 2 (1929); W. H. Smith und C. P. Saylor, *J. Research Natl. Bureau of Standards (Washington)* **21**, 257 (1938); für Polyäthylen durch E. Hunter und W. G. Oakes, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 49 (1945); für Zellulose durch P. H. Hermans, *Contribution to the Physics of Cellulose Fibers* (New-York—Amsterdam 1946).

²⁾ J. E. Field, *J. Appl. Phys.* **12**, 23 (1941).

³⁾ J. M. Goppel, *Appl. Sci. Res. A*, **1**, 3, 18 (1947); J. J. Arlman, *ibid. A*, **1**, 347 (1947); J. M. Goppel und J. J. Arlman, *ibid. A*, **1**, 462 (1947); *A*, **2**, 1 (1948).

*) 67. Mitteilung aus dem Institut für Zelluloseforschung, Utrecht.

**) Wegen Verhinderung von Herrn P. H. Hermans gelesen durch Herrn O. Kratky

ler begangen hat, die sogar zu größenordnungsmäßig falschen Ergebnissen führten³⁾. Während man nach Field beim Dehnen von vulkanisiertem Kautschuk leicht einen kristallinen Anteil von 80% erreicht würde, kam Goppel nicht höher als etwa 30%. Nach weiterer Verfeinerung der experimentellen Methodik fand Arlman bloß wenig höhere Zahlen (bis 40%), die nun auch bei verschiedenen Präparaten eine vorzügliche Übereinstimmung (innerhalb 1–2%) mit den aus Dichtemessungen abgeleiteten Werten ergaben. (Siehe Abschnitt 3). Auch mit den von Wildschut⁴⁾ aus dem mechanischen Verhalten der Präparate und mit den von Flory⁵⁾ aus thermodynamisch-statistischen Überlegungen berechneten Werten sind diese Ergebnisse in Einklang.

Untersuchungen mit Zellulosefasern wurden von Weidinger und dem Autor veröffentlicht⁶⁾. In diesem Falle war weder die rein kristalline noch die hundert Prozent amorphe Substanz als Vergleichsmaterial zugänglich, und es mußte daher ein anderes Prinzip zur Auswertung herangezogen werden. (Siehe weiter unten). Die Ergebnisse stimmen auch hier befriedigend überein mit aus unabhängigen physikalischen Methoden hergeleiteten Schätzungen⁷⁾.

Von den gleichen Autoren wurden weiter noch orientierende Messungen an Kautschuk, Polyäthylen und einigen Polyamiden ausgeführt⁸⁾.

Die jetzt gesammelten Erfahrungen ermöglichen eine etwas allgemeinere Diskussion der heute vorliegenden Gesichtspunkte über die Methodik der Kristallinitätsbestimmungen an makromolekularen Systemen. Es beschäftigt sich damit der 2. Abschnitt. Im 3. Abschnitt werden einige der erhaltenen Ergebnisse auszugsweise wiedergegeben.

2. Methodik der röntgenographischen Kristallinitätsbestimmungen

Da es sich um quantitative Intensitätsmessungen handelt, müssen an die Röntgenaufnahmen besondere Anforderungen ge-

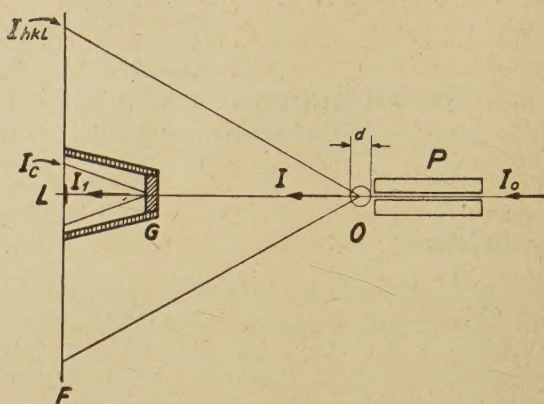


Abb. 1 Skizze der Anordnung bei der Aufnahme

stellt werden. Zunächst gilt als unerläßliche Bedingung die Verwendung von durch Reflexion an einer Kristallfläche völlig monochromatisierter Röntgenstrahlung. Wegen des dabei auftretenden Intensitätsverlustes empfiehlt sich die Verwendung lichtstarker Röhren (solche mit rotierender Anode). Die Menge der durchstrahlten Substanz, sowie die Gesamtmenge der eingestrahnten Energie müssen gemessen werden.

Das Prinzip der Anordnung bei der Exposition zeigt Abb. 1.

Monochromatische Strahlung von der Intensität I_0 wird durch das Abblendsystem P auf das Objekt O geworfen. Die Abmessungen des homogenen Objektes sind derart zu wählen, daß das gesamte Strahlenbündel durch eine gleichmäßig dicke Schicht des Objektes hindurch geht. Die Strahlung wird durchgelassen mit der durch Absorption geschwächten Intensität

$$I = I_0 \exp.(-\mu_m \varrho d) \quad (1)$$

wo μ_m der Massenabsorptionskoeffizient des Objektes, ϱ dessen Dichte und d die Dicke der durchstrahlten Schicht darstellt. Die Intensität des durch Diffraktion im Objekt auf den Film F erzeugten Beugungsspektrums I_{hkl} ist dann proportional I . (Es hat sich gezeigt, daß die Winkelabhängigkeit der Absorption für die abgebeugte Strahlung bei diesen Aufnahmen — die sich über Abbeugungswinkel kleiner als 40° erstrecken — in der Mehrzahl der Fälle praktisch vernachlässigt werden darf⁹⁾).

Die durchgelassene Primärstrahlung fällt nun auf die von Goppel³⁾ als Meßgerät für die gesamte eingestrahlte Energie eingeführte Miniaturkamera G. Sie besteht aus einem kleinen Messingkonus, der an seiner Vorderseite eine Schicht einer geeigneten anorganischen Substanz in der Form eines

⁴⁾ A. J. Wildschut, J. Appl. Phys. 17, 51 (1946).

⁵⁾ P. J. Flory, J. Chem. Phys. 15, 397 (1947).

⁶⁾ P. H. Hermans and A. Weidinger, J. Appl. Phys. 19, 491 (1948); J. Polymer Sci. 4, 135 (1949).

⁷⁾ P. H. Hermans, Bull. Soc. Chim. Belge 57, 123 (1948); Kolloid-Z. (in Vorbereitung).

⁸⁾ P. H. Hermans and A. Weidinger, J. Polymer Sci. 4, 709 (1949).

gepreßten feinen Kristallpulvers trägt. (Eine Mischung von Aluminiumhydroxyd und Gipspulver hat sich als geeignet erwiesen). Diese Substanz erzeugt auf dem Film eine innerhalb des Goppelschen Konus fallende Vergleichsinterferenz I_0 , deren Intensität wegen der konstanten Absorption in der Vergleichssubstanz ebenfalls proportional I und somit proportional I_{hkl} ist. (Die restliche Primärstrahlung wird in der Mitte des Films in der üblichen Weise auf einer kleinen Bleiplatte aufgefangen).

Die photometrische Vermessung der Vergleichsinterferenz ermöglicht nun, wie leicht einzusehen ist, den direkten quantitativen Vergleich mehrerer hintereinander gemachten Aufnahmen. Falls man dafür sorgt, daß q und d des Objektes konstant bleiben, ist die Intensität I_0 der Vergleichsinterferenz direkt proportional I_0 (Gesamtmenge der eingestrahlten Energie). Falls q oder d bei nacheinander gemachten Aufnahmen Variationen aufweisen, kann man diese nach Gl. (1) in Rechnung bringen. Falls q oder d aus irgendwelchen Gründen schwer bestimmbar sind, kann man auch für das betreffende Objekt die Absorption in einem Sonderversuch experimentell bestimmen. (Dazu eignet sich besonders die Astburysche Anordnung mit verdrehbaren Bleisektoren, die sich leicht mit der beschriebenen Anordnung kombinieren läßt; siehe hierzu Zitat⁶).

In den meisten Fällen muß auch die Anforderung gestellt werden, daß das Objekt isotrope Beschaffenheit hat, d. h. keinerlei Vorzugsorientierung aufweist⁶). Im Falle der Untersuchungen am Kautschuk durch Goppel und Arlman konnte darauf verzichtet werden, weil bloß der amorphe Ring (der sich auch bei verstreckten Präparaten als gleichmäßig geschwärzt erweist) vermessen wurde. Sollen hingegen auch kristalline Interferenzen vermessen werden (wie es bei der Zellulose und Polyamiden der Fall war), so muß das Objekt makroskopisch isotrop sein. (Bei Zellulosefasern wurde dieses erreicht durch die Verwendung eines in einer Matrize genau geformten Faserpföpfchens konstanter Dichte, in dem die Einzelfasern in völliger Unordnung zusammengebracht sind).

Das bei der Aufnahme erhaltene Röntgendiagramm hat dann den Charakter einer Pulveraufnahme, und der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom Abbeugungswinkel kann durch eine einzelne radiale Photometerkurve

wiedergegeben werden*), auf der auch die Vergleichsinterferenz erscheint. Die (gegebenenfalls auf Intensität umgezeichnete) Kurve gibt dann die zerstreute Strahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel, und diese besteht aus folgenden Elementen:

1. Die von den kristallinen und amorphen Anteilen der Substanz zerstreute kohärente Strahlung.
2. Die von der Substanz zerstreute inkohärente (modifizierte) Strahlung.
3. Die von der Luft in der Kamera zerstreute Strahlung.

Die beiden letzten Komponenten tragen zur Grundschwärzung bei. Für die Luftstrahlung kann ein für alle Mal die Korrektur ermittelt werden, indem man sie in einer Leeraufnahme bestimmt, während auch die Intensität der Vergleichsinterferenz im Goppelkonus vermessen wird. Auf die Korrektur für die modifizierte Strahlungskomponente kommen wir noch zurück.

Zur Vereinfachung der Diskussion geben wir in den Abb. 2 und 3 zwei fiktive Beispiele radialer Intensitätskurven, so wie man ihnen auf Aufnahmen partiell kristalliner Systeme begegnen könnte, und die wir als schon korrigiert für die beiden zuletzt genannten Komponenten betrachten.

In der Abb. 2 sehen wir einige kristalline Interferenzen (schraffiert), die auf einen Untergrund superponiert liegen. Die punktierte Kurve sei diejenige, die gefunden wird bei der Aufnahme der gleichen Substanz im völlig amorphen Zustande (so wie man sie

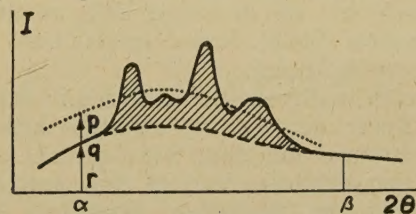


Abb. 2 Fiktives Beispiel der Streungskurve eines Polymeren

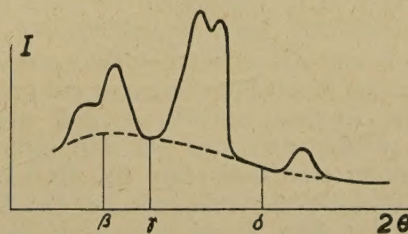


Abb. 3 Ein zweites fiktives Beispiel

*) Um eine geringe Restanisotropie der Aufnahmen an Zellulosepföpfchen aufzuheben, ließen Hermans und Weidinger außerdem noch den Film während der Aufnahme rotieren.

z. B. beim Kautschuk durch Erwärmen leicht erhält).

Man mißt dann an einer Stelle α (wo sich keine kristallinen Interferenzen befinden) die Höhe qr und bei der Kurve der völlig amorphen Substanz beim gleichen Abbeugungswinkel α die Höhe pr . Die Fraktion des amorphen Anteiles im partiell kristallinen Präparat ist dann gleich qr/pr . (Dieses Verfahren wurde im Prinzip von Goppel und Arlman angewandt).

Die Lage des dem amorphen Anteil zugeschriebenen Untergrundes unter den kristallinen Reflexen ist unbekannt, aber man könnte versuchen, sie durch Extrapolation des bei kleinen Winkeln gemessenen Kurvenanfangs unter Berücksichtigung der Kurve der völlig amorphen Substanz zu bestimmen (gestrichelte Kurve in Abb. 2), wobei immer das gleiche Höhenverhältnis zur letzteren eingehalten wird. Aus theoretischen sowie empirischen Gründen ist diese Extrapolation jedoch nach höheren Abbeugungswinkeln hin nicht mehr erlaubt. Sogar, wenn (wie in Abb. 2) bei höheren Winkeln wie β keine Kristallinterferenzen mehr auftreten, ist es nicht gestattet, dort die beim Winkel α angewandte Prozedur zu wiederholen. Bei diesen höheren Winkeln findet man sogar öfter, daß die Kurven der völlig amorphen sowie der partiell kristallinen Substanz nahezu oder ganz zusammenfallen. Der Winkel α , bei dem die Messung vorgenommen wird, ist also an geeigneter Stelle zu wählen. Praktisch kommt dazu der Bereich zwischen $2\Theta = 5^\circ$ bis 15° in Frage, falls an der betreffenden Stelle keine kristallinen Interferenzen auftreten.

Treten in diesem Bereich (wie in der fiktiven Kurve der Abb. 3) ebenfalls kristalline Interferenzen auf, dann kann es u. U. schwer sein, den wirklichen Verlauf des „amorphen“ Untergrundes zu finden, besonders in solchen Fällen, wo auch die völlig amorphe Substanz nicht zugänglich ist (wie bei der Zellulose und den Polyamiden).

Bloß, falls dann zwischen zwei aufeinander folgenden Kristallinterferenzen ein genügend großer Abstand auftritt, so daß angenommen werden darf, daß das dort auftretende Minimum eine Indikation für die Lage des Untergrundes darstellt (wie bei den Winkeln γ und δ in Abb. 2), ist es möglich, die wahrscheinliche Lage des Untergrundes zu bestimmen.

Bei der Zellulose und dem von uns untersuchten Polyamid trat ein der Abb. 3 ähnlicher Fall auf. Es wurde dort die Höhe des

in der so gut wie möglich bestimmten Untergrundkurve offensichtlich (in der Nähe von $2\Theta = 10^\circ$) auftretenden flachen Maximums (bei β in Abb. 3) als richtiges Maß für den amorphen Anteil angenommen. Mangels einer Kurve für die völlig amorphe Substanz wurde dann weiter, wie folgt, verfahren. Durch Integration der oberhalb des Untergrundes liegenden Maxima (schraffierte Fläche in Abb. 2) wurde die gesamte innerhalb des untersuchten Bereiches (von etwa $2\Theta = 4^\circ$ bis $2\Theta = 40^\circ$) von der kristallinen Substanz gestreute Intensität gemessen. Diese wurde als proportional der kristallinen Fraktion angenommen.

Sei x die kristalline Fraktion, dann wurde also die ermittelte Fläche I_{cr} proportional x und die Höhe A_m des Untergrundmaximums proportional $1-x$ gesetzt. Die Auswertung ist dann möglich, indem bei einem oder mehreren anderen Präparaten der gleichen Substanz, die eine möglichst von dem ersten verschiedene Kristallinität y besitzen sollen, in gleicher Weise verfahren wird.

Seien I_{cr} und I'_{cr} die für zwei Präparate gefundenen Integralwerte der kristallinen Interferenzen, A_m und A'_m die ermittelten Höhen des Untergrundmaximums, so ergibt sich

$$\frac{I_{cr}}{I'_{cr}} = \frac{x}{y} \quad \text{und} \quad \frac{A_m}{A'_m} = \frac{1-x}{1-y}$$

und hieraus lassen sich x und y berechnen (vgl. die erste der unter 6 zitierten Arbeiten).

Man kann auch für gleichartige Präparate verschiedener Kristallinität die gemessenen A_m -Werte gegen die I_{cr} -Werte auftragen. Sämtliche Punkte sollen dann auf einer Geraden liegen, und jeder Punkt dieser Geraden entspricht einer bestimmten Kristallinität. Die lineare Beziehung zwischen I_{cr} und A_m wurde bei den Zellulosefasern, wo besonders zahlreiche Messungen in punkto Kristallinität weit auseinanderliegenden Präparaten vorliegen, vollauf bestätigt⁹⁾.

Beim Kautschuk und Polyäthylen wurde (entsprechend Abb. 2) der völlig amorphe Zustand als Bezugsmaß herangezogen. Bei Zellulose und bei Polyhexamethylen-Sebacamid wurde das zuletzt beschriebene Verfahren angewandt.

Die Korrektur des A_m -Wertes für den Anteil inkohärenter Strahlung wurde von Arlman beim Kautschuk mit Hilfe von Daten von Simard und Warren⁹⁾ ermittelt. Wir haben zu diesem Zweck

⁹⁾ G. C. Simard und B. E. Warren, Rubber Chem. Techn. 9, 412 (1936).

quantitative Aufnahmen an Zucker-Einkristallen (die als 100% kristallin angesehen wurden) verwandt. Der dort (nach Abzug der Luftstreuung) auftretende Untergrund wurde als der inkohärente Streuanteil betrachtet. Man darf wohl den bei Zellulose auftretenden inkohärenten Anteil als gleich groß betrachten. Für andere Substanzen wurde auf dieser Grundlage mittels der bekannten atomaren Streudaten eine Umrechnung vorgenommen.

Es ist noch zu bemerken, daß die Bestimmung des Untergrundes in diesen Fällen nie von einer gewissen Willkür frei ist. Weiter ist auch nicht einwandfrei geklärt, ob in den Untergrund nicht noch andere Komponenten als die Streuung der amorphen Anteile hineingehen. Nachdem wir auf diese Schwächen des Verfahrens hingewiesen haben, wollen wir uns weiter unten ansehen, zu welchen Ergebnissen man ohne deren Berücksichtigung immerhin gekommen ist.

3. Einige Ergebnisse

a) Kautschuk

Bei Rohkautschuk fanden Goppel und Arlman für „smoked sheet“ eine klare Korrelation zwischen dem Alter der bei 12° C bis zu 30 Jahren gelagerten Muster und ihrer Kristallinität. Letztere stieg von Null bei frischen Mustern auf 28% nach 10-jähriger und auf 35% nach 30-jähriger Lagerung. Bei unter gleichen Bedingungen gelagerten „Crêpe rubber“-Mustern wurde eine ebenso eindeutige Korrelation mit dem Alter nicht gefunden. Es traten hier auch noch höhere Kristallinitätsgrade bis zu 48% in Erscheinung, und die Präparate erwiesen sich auch als nicht homogen. Die sehr gute Übereinstimmung der röntgenographischen mit den aus genauen Dichtemessungen abgeleiteten Zahlen geht aus einigen in Tab. 1 gesammelten Beispielen hervor.

Tabelle 1

Kristallinität in Proz. aus Röntgendaten und aus Dichtemessungen nach Goppel und Arlman.

Muster	Lagerung (Jahre)	Aus Röntgendaten	Aus Dichte
Smoked sheet	13	28,8 ± 1,0	28,4 ± 0,7
Smoked sheet	32	35,2 ± 0,3	35,1 ± 1,2
Smoked sheet	32	36,6 ± 1,5	37,6 ± 0,5
Crêpe	31	40,8 ± 1,0	41,2 ± 1,4

Es hat den Anschein, daß sich die Kristallinitätsbestimmungen beim Kautschuk besonders zuverlässig durchführen lassen.

In Guttapercha-Mustern wurden Zahlen von 55–66% gefunden. Das Verhalten von hochgestrecktem vulkanisierten Kautschuk war erwartungsgemäß abhängig von dem Vulkanisationsgrad und von der Dehnungs-

geschwindigkeit. Die Kristallisation fängt erst bei über 200–250% Dehnung an. Die höchsten bei 800% Dehnung erhaltenen Kristallisationsgrade waren 32–35%. Auch hier war gute Übereinstimmung mit den Dichtebestimmungen vorhanden. Beim Entspannen der gedehnten Präparate wurden sehr deutlich Hysteres-Erscheinungen beobachtet.

b) Polyäthylen

Ein Handelsmuster dieser Substanz wurde von uns bei vier Temperaturen untersucht, und zwar im festen Zustand bei 18°, 90° und 115° und im geschmolzenen Zustand bei 135°.

Einige der erhaltenen (auf gleiche Primärintensität und Substanzmenge reduzierten) Kurven zeigen wir beispielsweise in Abb. 4. Die bei 18° noch vorhandene intensive Interferenz (110) bei $2\theta = 21^\circ$ (siehe Abb. 4A) ist in der Schmelze bei 135° verschwunden. Hingegen tritt ein breiter Flüssigkeitsring (Maximum bei etwa $2\theta = 18^\circ$) auf. Die Kurve bei 90° (Abb. 4B) zeigt einen Übergangszustand.

Die geringe Erhöhung in der 18°-Kurve in der Nähe von $2\theta = 40^\circ$ ist die Folge von einigen schwachen (hier nicht aufgelösten) Kristallinterferenzen in dieser Gegend, die natürlich in der Schmelze nicht mehr da sind.

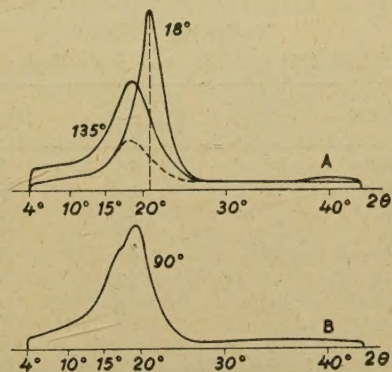


Abb. 4 Standardisierte Photometerkurven für Polyäthylen bei verschiedenen Temperaturen

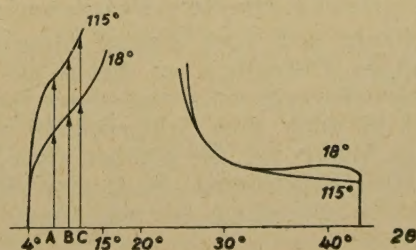


Abb. 5 Polyäthylenkurven bei 18° und 115° aufgenommen (in vergrößertem Maßstab)

Man sieht, daß die Intensitätskurven bei hohen Winkeln (rechts von den ausgeprägten Maxima) immer in allen Fällen gleich hoch sind (vgl. Abschnitt 2). Links vom Maximum ($2\theta = 4$ bis 10°) hingegen nimmt die Intensität mit steigender Temperatur (und somit steigendem Anteil nicht-kristalliner Substanz) zu. Abb. 5 zeigt die Kurven für 18° und 115° in vergrößertem Ordinatenmaßstab (so wie sie durch empfindlichere Einstellung des Photometers erhalten und für die Messungen des amorphen Anteiles verwandt wurden). Bei niedermolekularem Paraffin existiert in dieser Gegend dieser hohe Untergrund weder im festen Zustand noch in der Schmelze⁸).

Es wurde nun die Höhe der bei 135° aufgenommenen Kurve als maßgebend für 100% amorphe Substanz angenommen. Die Kurvenhöhen bei mehreren verschiedenen Abbeugungswinkeln (ABC in Abb. 5) dividiert durch die Höhen der 135° -Kurve in den entsprechenden Lagen ergaben dann (nach Korrektur für inkohärente Strahlung) die amorphe Fraktion. Das Ergebnis ist in der Tab. 2 wiedergegeben. In der gleichen Tabelle sind auch die von Raine und Mitarb.¹⁰) aus Messungen der Wärmekapazität und die von Hunter und Oaks¹¹) aus Dichtemessungen abgeleiteten Zahlen gegeben.

Tabelle 2
Kristallinität in Proz. von Polyäthylen

Temperatur	Röntgen- daten	Wärme- Kapazität	Dichte
18°	54	76	55
40°	—	75	55
60°	—	70	55
90°	23,5	51	45
110°	—	17	25
115°	8	0	10

Die Übereinstimmung ist noch nicht befriedigend. Am besten stimmt noch der Vergleich mit den Dichtemessungen.

c) Polyhexamethylen-Sebacamid

Es liegen erst noch wenige Messungen vorläufigen Charakters an einem aus der Schmelze abgeschreckten und einem längere Zeit dicht unter dem Schmelzpunkt angelassenen Muster vor. Sie ergaben etwa 50% bzw. 60% Kristallinität. Nach einer Rekristallisationsbehandlung mit wässriger Phe-

nollösung¹²) während einer Woche stieg die Kristallinität beider Muster auf etwa 70% an.

d) Zellulosefasern*)

Ramie, Flachfasern und Baumwolle, sowie Baumwolle Linters lieferten innerhalb der Versuchsfehler den gleichen Wert von 69–70% kristalliner Substanz.

Gereinigte Zellulosefasern aus verschiedenen Holz- und Bambus-Arten lieferten in der Regel etwas niedrigere, zwischen 55% und 65% liegende Zahlen¹³).

Eine ganze Reihe von Viskosen sowie auch Kupferküstseiden verschiedenster Herstellung und Verstreckung (unter diesen auch hochfeste Lilienfeldseide) ergaben überraschenderweise die gleiche Zahl dicht um 40% herum, mit einer nur innerhalb der Versuchsfehler fallenden Streuung¹⁴). Auch eine Reihe von in verschiedener Weise verseiften Azetatseiden gab kein anderes Ergebnis.

Als einzige Ausnahmen unter den Kunstseiden wurden bisher gefunden: eine besondere Viskoseseide von du Pont, Fiber G, mit etwa 52% und gewisse Muster Fortisan (verseifte Azetatstreckseide der Celanese Corp.) mit etwa 50% kristalliner Substanz.

Bakterienzellulose (bei der das native Gitter auftritt) lieferte wieder etwa 40%.

Durch Trockenmahlen von Viskoseseide in der Schwingmühle wurden Präparate mit viel niedrigerer Kristallisation (herunter bis zu 8%) erhalten. Nach Rekristallisation dieser Mahlprodukte in heißem Wasser kamen sie wieder auf 40% zurück.

Ein Vergleich mit genauen Dichtemessungen an Zellulosefasern ergibt eine klare Korrelation zwischen der Dichte und der aus den Röntgenmessungen gefundenen Kristallinität. Ebenso geht das Sorptionsvermögen der Fasern für Wasserdampf in großen Zügen mit ihrer Kristallinität und Dichte antiparallel. Eine einwandfreie Be-

*) Vgl. hierzu den vor kurzem auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft in Wiesbaden gehaltenen Vortrag des Verfassers [Kolloid-Z. 115, 103 (1949)]

¹²) I. Fankuchen, M. E. Bergmann u. H. Mark, Textile Res. J. 18, 1 (1948).

¹³) Für eine ausführlichere Arbeit über die Jute-fasern siehe M. K. Sen u. P. H. Hermans, Rec. Trav. Chim. 60, 1079 (1949).

¹⁴) Dieses Ergebnis ist in Einklang mit einer schon früher von O. Kratky u. A. Sekora [Kolloid-Z. 108, 169 (1944)] auf röntgenographischem Wege gemachten Feststellung, daß beim Dehnen von Modellfäden aus Viskose eine Veränderung in der Menge der kristallinen Substanz nicht festgestellt werden konnte.

¹¹) E. Hunter u. W. G. Oaks, ibid. 41, 49 (1950). Trans. Faraday Soc. 41, 56 (1945).

¹²) E. Hunter u. W. G. Oaks, ibid. 41, 49 (1945).

Rechnung der Kristallinitätswerte aus Dichtemessungen scheiterte jedoch zunächst daran, daß die Dichte der völlig amorphen Zellulose nicht mit genügender Sicherheit bekannt war. Schätzungen führten dann (noch ehe die röntgenographischen Ergebnisse vorlagen) zu etwa 60% für die nativen Fasern und 25–30% für die Kunstseiden¹⁵⁾. Neuerdings hat aber E. Steurer¹⁶⁾ die Dichte der durch Mahlen erhaltenen amorphen Zellulose bestimmt und gelangte damit zu Ergebnissen, die sehr befriedigend mit den oben angeführten röntgenographischen übereinstimmen (70% für die Baumwolle, 35% für Zellwolle).

Auch die Messung der Benetzungswärme der Mahlprodukte lieferte ein Ergebnis, das mit den röntgenographischen Ergebnissen in Einklang ist¹⁷⁾.

Es ist längst bekannt, daß durch Säure angegriffene Kunstseide-Fasern weniger Wasserdampf absorbieren und ein schärferes Röntgendiagramm liefern als die Ausgangsprodukte. Neuerdings wurden solche Hydrolysenprodukte auch quantitativ röntgenographisch untersucht¹⁸⁾. Es ergab sich, daß die Kristallinität von Viskosekunstseide beim Kochen mit 2,5 n Schwefelsäure in weniger als $\frac{1}{2}$ Stunde von 39% auf etwa 50% heraufsteigt und dann konstant bleibt (zwar nimmt der kristalline Anteil der erhaltenen pulverförmigen Präparate bei weiterer Säurebehandlung noch zu, aber dieses ist dann nur noch die Folge eines Substanzverlustes durch in Lösung gehen von amorphen Anteilen oder deren Abbauprodukten). Der Verlauf der Wasserdampfabsorption der abgebauten Präparate ist völlig in Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen.

Bei der Ramiefaser wurde bei der Hydrolyse keine nennenswerte Veränderung in der Kristallinität beobachtet.

Aus ganz verdünnter Viskoselösung durch Säuren bei Siedehitze flockig präzipitierte Zellulose ergab ebenfalls rund 50% kristalline Substanz, in der Kälte präzipitierte etwa 45%.

Neuerdings wurde gefunden, daß die Kristallinität von Kunstseiden ebenfalls auf 50% erhöht werden kann durch Tränken in 12–18proz. Natronlauge und nachfolgendes

Auswaschen der Lauge in siedendem Wasser oder siedender verdünnter Essigsäure.

Beim Auswaschen der Lauge in der Kälte, bzw. bei Benutzung von Laugen niedrigerer Konzentration findet man niedrigere, zwischen 40% und 50% liegende Kristallinitätszahlen.

Es ist auffallend, daß sämtliche bisher versuchten Eingriffe, die Kristallinität der regenerierten Zellulose zu erhöhen, auf Zahlen, die dicht rund 50% herum liegen, geführt haben, und auf diese Zahl kommt man ebenfalls von der anderen Seite her, das heißt, durch Merzerisation von nativer Ramie. Sie scheint einen irgendwie bevorzugten Grenzwert darzustellen. Eine befriedigende Deutung dieser Befunde steht noch aus.

Die in dieser Arbeit angeführten eigenen Röntgenversuche von A. Weidinger und dem Autor wurden vom Erstgenannten ausgeführt mit der Apparatur des Physikalischen Institutes der Technischen Hochschule in Delft.

Diskussionsbemerkungen:

Diskussionsleiter: W. Kast (Krefeld)

Mit 7 Abbildungen

O. Kratky (Graz). (Vor Beginn der allgemeinen Diskussion). Zur Frage der Bestimmung des amorphen Anteiles sei darauf verwiesen, daß auch andere Verfahren, z.B. die Bestimmung der Adsorptionswärme nach Hermans, zu ganz ähnlichen Zahlen geführt haben.

A. J. A. van der Wyk und Kurt H. Meyer (Genf) (mit 1 Abb.). (Schriftlich mitgeteilt und verlesen). Die Begriffe „amorph“ und „kristallin“ sind Grenzbegriffe: der Zustand eines gegebenen Stoffes nähert sich dem einen oder dem anderen Idealzustand, ohne ihn je ganz zu erreichen. In molekularen Dimensionen ist kein Stoff in flüssigem oder festem Zustand „amorph“, denn selbst in den beweglichsten Flüssigkeiten herrscht noch eine Nahordnung der nächsten Nachbarn eines gegebenen Moleküls (vgl. hierzu den Vortrag Stuart). Während man bei Systemen mit nur niedermolekularen Substanzen im allgemeinen Grenzen zwischen kristallisierten Bereichen mit praktisch vollkommener Fernordnung und amorphen ziehen kann, ist bei Kettenpolymeren dies nicht mehr der Fall, weil einerseits die große Länge der Moleküle eine Parallellagerung auf recht weite Strecken, d. h. eine unvollkommene Fernordnung, begünstigt und andererseits die Ausbildung größerer Bereiche mit vollkommen regelmäßiger Anordnung erschwert. Dies zeigt sich deutlich im Elektronenmikroskop z.B. bei nativer Zellulose [Frey-Wyssling, Mühlethaler¹⁾ Wyckoff, Preston²⁾], wo man sämtliche Molekülketten in Bündeln ziemlich einheitlichen Durchmessers par-

¹⁵⁾ P. H. Hermans, J. J. Hermans u. D. Vermaas, *J. Polymer Sci.* **1**, 149, 156, 162 (1946).

¹⁶⁾ E. Steurer, *Kolloid-Z.* **114**, 78 (1949).

¹⁷⁾ P. H. Hermans und A. Weidinger, *J. Polymer Sci.* **4**, 139 (1949).

¹⁸⁾ P. H. Hermans und A. Weidinger, *J. Polymer Sci.* **4**, 317 (1949).

¹⁾ Mühlethaler, K., *Biochim. u. Biophys. Acta* **3**, 15 (1949).

²⁾ Preston, R. D., E. Nicolai, R. Reed u. A. Millard, *Nature* **162**, 665 (1948).

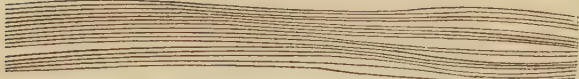


Abb. 1 Schema des Aufbaus einer Zellulosemizelle aus Hauptvalenzketten [aus Kurt H. Meyer u. A. J. A. van der Wyk, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 353 (1941)].

allel gelagert sieht. Wie Preston²⁾ hervorhebt, bringen diese Aufnahmen eine volle Bestätigung unserer bereits 1941 veröffentlichten Auffassung³⁾ (Abb. 1). Amorphe Bereiche, in denen die Ketten wirr durcheinanderliegen, kommen überhaupt nicht vor. Wenn man also angibt, die „Kristallinität“ solcher Fasern sei etwa 70%, so darf das auf keinen Fall so gedeutet werden, daß die übrigen 30% amorph seien.

Andererseits sind die „Kristallite“ in Kettenpolymeren keineswegs mit Mikrokristallen in einem Metalldraht zu vergleichen; diese haben scharf begrenzte Konturen, während jene vielmehr als winzige Bereiche nahezu vollkommener Ordnung aufzufassen sind, welche nach außen hin allmählich in eine weniger vollkommene Anordnung übergeht, ohne daß sich eine Grenzfläche angeben ließe. Schreitet man in derselben Raumrichtung weiter, so wird in einiger Entfernung die Anordnung der Gruppen wieder regelmäßiger werden, wobei es durchaus nicht jedesmal zur Ausbildung eines vollkommen regelmäßig angeordneten Kerns kommt. Hieraus ergibt sich, daß es auch nicht möglich ist, die „Kristallinität“ einer Faser mit deren „Anteil an kristallisierter Substanz“ gleichzusetzen. Eine Faser aus Ramie oder Baumwolle besteht nicht aus x% kristallisierter Substanz und (100-x)% amorpher Substanz, wie man das z. B. von einem Aluminiumblock sagen könnte. Ausdrücke wie „Ramiefasern enthalten 60–70% kristalline Substanz“ sind daher irreführend.

Weiter muß es in hohem Maße von der verwendeten Untersuchungsmethode abhängen, wie regelmäßig die Anordnung und wie groß die Bereiche sein sollen, damit sie sich als „kristallin“ nachweisen lassen. Zusammengesinterter Kochsalz oder eine ausgeglühte Metallplatte erscheinen amorph nach ihren mechanischen Eigenschaften, aber ihre „Kristallinität“ ist 100% nach Röntgendaten. Umgekehrt ist ein mäßig verstreckter Zelluloseazetatfilm nach seinen mechanischen und optischen Eigenschaften (Festigkeit, Dehnbarkeit, Spaltung, Doppelbrechung) bestimmt nicht amorph, erscheint aber im Röntgenlicht als völlig amorph.

Es ist daher gar nicht einzusehen, warum Ergebnisse der Röntgenuntersuchung in Einklang stehen sollen mit Ergebnissen, die mit mechanischen, volumetrischen oder thermodynamischen Methoden erhalten werden. Man sollte im Gegenteil erwarten oder gar verlangen, daß die verschiedenen Methoden auch zu verschiedenen Resultaten führen, da gänzlich verschiedene Kriterien angelegt werden.

Es kommt uns deshalb ganz natürlich vor, daß beim Polyäthylen bei 90° (vgl. Hermans, Tab. 2) aus den Röntgendaten, der Bestimmung der spezifischen Wärme und der Messung der Dichte ganz verschiedene Zahlen gefunden werden, ebenso wie dies beim Vergleich der aus der Doppelbrechung mit den aus Röntgendaten erhaltenen Ergebnissen für Viskosefäden (vgl. Kast, Tab. 1) der Fall ist.

Es wurde schon a. a. O. betont⁴⁾, daß der allmähliche Übergang von weniger gut zu vollkommen geordneten Bereichen für die Auswertung der Streukurven vom Röntgenlicht noch eine weitere Schwierigkeit hervorruft. Wenn man Kriställchen mit einem fremdartigen Bindemittel zu einem Festkörper vereinigt, ist wohl anzunehmen, daß jedes Kriställchen für sich streut und das Röntgenbild daher die Summe der Intensitäten des von den einzelnen Kriställchen gestreuten Lichtes darstellt, auf welche die Intensität des vom Bindemittel gestreuten Lichtes überlagert ist. Bei Objekten wie regenerierter Zellulose oder gedehntem Kautschuk ist aber nicht anzunehmen, daß keinerlei Beziehung besteht zwischen den Phasen der von einem innerhalb eines Kristalliten gelegenen Atom gestreuten Wellen und den Wellen, die von einem gleichartigen Atom stammen, das im benachbarten, weniger geordneten aber sehr ähnlich aufgebauten Gebiet liegt. Die Sachlage ist viel eher zu vergleichen mit den Vorgängen bei Streuung an Flüssigkeiten. Demgemäß ist die Deutung der mit Faserstoffen erhaltenen Aufnahmen als eine Überlagerung von 2 Diagrammen, das eine von einer amorphen, das andere von einer kristallisierten Substanz, ebenso wenig berechtigt als etwa die (irrigel) Annahme, daß das Flüssigkeitsdiagramm aus der Summe der Intensitäten von an einzelnen Molekülen gestreuten Strahlungen entstände.

Nicht nur die Deutung der Röntgendiagramme, auch die Auswertung der Ergebnisse volumetrischer Messungen führt in Bezug auf die „Kristallinität“ zu Schwierigkeiten. Es sei daran erinnert, daß die Dichte z. B. von Messing ganz deutliche Variationen aufweist je nach der Bearbeitung (Ziehen, Walzen, Abschrecken, Anlassen) der Probe. Ebenso ist es möglich, aus ein und derselben Viskose wasserfreie Filme herzustellen, deren Dichten sich um etwa 10% unterscheiden, ohne daß eine erhebliche Änderung der Röntgendiagramme eintritt. Es sei nicht abgestritten, daß es in gewissen Fällen und unter besonderen Bedingungen eine Symbiose zwischen Röntgen- und Dichtedaten geben kann; allgemein ist diese Beziehung aber nicht.

Auch ohne die (hier nicht zur Diskussion stehenden) anderen Methoden zu analysieren, läßt sich also zusammenfassend sagen:

1. Kettenpolymere im festen Zustand bestehen nicht aus abgrenzbaren kristallisierten und amorphen Anteilen.
2. Wirklich amorphe Bereiche kommen in orientierten Fasern nicht vor, wohl aber mehr oder weniger gittergestörte kristalline Bereiche.
3. Die Ausmessung dieser Bereiche wird grundsätzlich zu verschiedenen Ergebnissen führen, wenn verschiedene Methoden angewandt werden.
4. Die Auswertung und Deutung der Röntgendiagramme ist bisher nicht einwandfrei durchführbar.

Abschließend sei noch bemerkt, daß die röntgenographische Bestimmung der Kristallinität sehr wohl technisch recht brauchbare Kennzahlen liefern mag. Daß es sich bei den Hermansschen Zahlen nur um solche handelt, sollte aus ihrer Benennung deutlich hervorgehen.

F. H. Müller (Marburg). Es erscheint mir sehr wichtig, daß man sich die Bedeutung der Begriffe „kristallin und amorph“ bei Hochpolymeren einmal völlig klarlegt. Es ist sicher, daß sie idealisierte

³⁾ Meyer, K. H. u. A. J. A. van der Wyk, Z. Elektrochem. 47, 353 (1941).

⁴⁾ van der Wyk, A. J. A. u. Kurt H. Meyer, J. Polymer Sci. 2, 583 (1947).

Grenzfälle bezeichnen, und daß die Verhältnisse tatsächlich wesentlich komplizierter liegen als beispielsweise bei Metallen oder z.B. bei Mosaikstrukturen von Ionenkristallen.

Ich kann mir eigentlich nicht denken, daß sich heute noch jemand vorstellt, daß ein z.B. aus Fadenmolekülen aufgebauter hochgeordneter Bereich (Kristallit) sich scharf gegen eine Nachbarschaft größtmöglicher Unordnung (verknäulte Kette) absetzt. Vielmehr müssen die an den Enden der „kristallinen“ Bereiche herausragenden Ketten unter allen Umständen allmählich in eine Unordnung übergehen (Fransen), und zwar derart, daß die Verflechtung das Weiterwachsen des „Kristalles“ verhindert. Auch lateral muß ein solcher Fadenkristallit stetig und langsam in weniger ausgeprägte, aber ziemlich weitreichende ungefähre Parallelagerung statistischer Art übergehen, in „vorgeordnetes“ Gebiet.

Ich kann mir nicht denken, daß in dieser Hinsicht jemand eine wesentlich und ganz grundsätzlich abweichende Vorstellung hat.

Trotzdem halte ich den Standpunkt von Herrn Meyer und Herrn van der Wyk in gewisser Hinsicht für zu pessimistisch. Es scheint doch noch ein relativ merklicher Unterschied in Energie und Entropie zwischen dem „kristallinen“ Kern und der „vorgeordneten“, gemeinhin und offensichtlich in zu großzügiger Weise als „amorph“ bezeichneten Umgebung zu herrschen. Z.B. wissen wir, daß die Partialdipole (Segmente, monomere Reste, durch H-Bindungen verkoppelte OH-Dipole) dieser Bereiche nur noch schwingen, nicht mehr umklappen oder sich drehen können. Sie liefern im wesentlichen nur einen optischen Beitrag (zusätzlich verstärkten Ultrarotanteil) zur DK. Auch Platzwechsel von etwaigem Kristallwasser oder das Eindringen von Wasser überhaupt in diese Bereiche ist oft nachweislich nicht möglich (Permeation). Und so kann man vielleicht sagen, — und ich bin überzeugt, daß Herr Hermans diese seine Zahlen auch so interpretiert sehen will —, daß nicht „rein Kristallines“ neben „völlig Amorphem“ liegt, sondern im „Kristallinen“ ziemlich hochgeordnete Bereiche vorliegen, in denen beispielsweise die Beweglichkeit gegen die durchaus vorgeordnete Umgebung sich merklich abhebt. Damit haben die Hermanssche und Kratky'sche Betrachtungsweise in Anbetracht der überhaupt bestehenden Möglichkeiten als eine 1. Näherungsangabe einen wesentlichen Wert.

Ich stimme überein, daß man Abweichungen der Zahlen nach verschiedenen Methoden nicht tragisch nehmen sollte, sondern daß solche im Gegenteil sogar zu weiferen Schlüssen ausgenutzt werden können. Die Schwierigkeiten hinsichtlich der Abtrennung der Streuung bzw. der etwaigen Überlagerungen aus den verschiedenen Bereichen „amorph und kristallin“ müssen eben durch spezialisiertere Diskussion der Röntgenstreuung gelöst werden, wozu die Ansätze von Kratky einerseits, die allg. Überlegungen von Herrn Hosemann andererseits Möglichkeiten aufweisen.

W. Kast (Krefeld). Die verlesene Stellungnahme von K. H. Meyer zur Definition der Beschreibung der Ordnungszustände in hochpolymeren Faserstoffen führt gleich mitten in die Diskussion hinein, indem sie die Möglichkeit und Zweckmäßigkeit der Unterscheidung kristalliner und amorpher Gebiete bestreitet, deren Trennung und anteilmäßiger Bestimmung das Referat von Hermans galt.

Wir haben also zu fragen, ob eine solche Unterscheidung sinngemäß und zumindest als Arbeitshypothese zur Kennzeichnung von Faserstrukturen geeignet erscheint. Wird diese Frage bejaht, so wäre weiter zu entscheiden, ob für das, was durch die Hermanssche Röntgenmethode getrennt wird, vielleicht neutralere Bezeichnungen als „kristallin“ und „amorph“ gewählt werden sollten.

O. Kratky (Graz) (mit 1 Abb.). Was die Frage der Kontinuität von kristallin und amorph betrifft, so ist zunächst einmal sicher, daß auch in den sogenannten amorphen Bereichen eine Nahordnung herrscht, d.h. man darf sich diese nicht als Anhäufung von stark verknäuelten Einzelmolekülen vorstellen. Andererseits glaube ich aber doch die Meinung betonen zu müssen, daß den sogenannten kristallinen Bereichen in mehrfacher Hinsicht eine gewisse Individualität zukommt. Man sieht nicht ein, warum unverzweigte regelmäßig gebaute Moleküle nicht kristallisieren können sollten. Allenfalls käme eine Behinderung durch die mit der freien Drehbarkeit zusammenhängende Verknäuelungstendenz in Betracht. Diese spielt aber bei der Zellulose in den gut geordneten Bereichen keine wesentliche Rolle, wie sich daraus ergibt, daß durch Deformation von Zellulosefasern und -filmen in den verschiedensten Quellungsgraden eine Zunahme des kristallinen Anteils nicht feststellbar ist⁵⁾. Würde eine Verknäuelungstendenz die Kristallisation hemmen, so müßte wie beim Kautschuk ein mechanischer Zug dieser Tendenz entgegenwirken und die Kristallisation unterstützen. Wohl können aber im mizellaren System durch die Geometrie der Aneinanderlagerung bedingte Störstellen, z.B. Beteiligung eines Fadenmoleküls an zwei verschiedenen nicht genau in der gleichen Richtung verlaufenden kristallinen Bereichen, auftreten. Dort, wo aber solche Störungen nicht bestehen, wird es zu einer regelmäßigen gegenseitigen Lage, d.h. zu einer Kristallisation im üblichen Sinn kommen. Es ist doch bemerkenswert, daß hinsichtlich der Größe und Form dieser Bereiche verschiedene Methoden zu einigermaßen übereinstimmenden Aussagen führen (Linienbreiten der Röntgeninterferenzen, Röntgenkleinwinkelstreuung, Elektronenmikroskopie, Diskussion der Deformationsvorgänge, wie dies im Referat von O. Kratky näher ausgeführt wird). Hätten wir ein Kontinuum mehr oder weniger geordneter Gebiete ohne hervorgehobene Bereiche, so wäre diese Übereinstimmung nicht zu verstehen.

Damit soll nicht negiert werden, daß es eine Kontinuität von Ordnungszuständen zwischen einem Zustand höchster und einem Zustand niedrigster

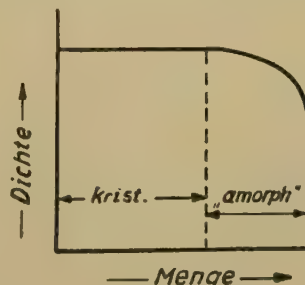


Abb. 2 Schematischer Verlauf der Dichte als Funktion der Zusammensetzung Kristallin — amorph

⁵⁾ Kratky, O. u. A. Wurster, Z. Elektrochem. 50, 249 (1944).

Ordnung geben könne. Es scheint aber nach allem, daß in diesem „Kontinuum“ doch Bereiche von in sich einheitlicher Ordnung bestehen. Es sind Bereiche größter Dichte, zum Unterschied von der Umgebung, die im Mittel eine kleinere Dichte und daher höhere Durchdringbarkeit besitzt. Wenn wir z. B. die Dichte als Maß für die Güte der Ordnung ansehen, dann wird ein Diagramm von der Art der nebenstehenden Abb. 2 die Verhältnisse klarstellen. Auf der Abszisse ist die Menge aufgetragen, auf der Ordinate die zugehörige Dichte. Das Diagramm deutet dann an, daß ein Teil der Gesamtmenge in einer einheitlichen maximalen Dichte vorhanden ist (also optimal geordnet, was nicht heißen soll ideal geordnet), der Rest aber kontinuierlich alle Dichtegrade von dem der kristallinen Bereiche bis zu sehr viel kleineren Dichten annimmt. Diese Bereiche größter Dichte sind auch solche großer Kohäsion, und sie werden daher ihre Form bei der Deformation beibehalten. Bei einem Kontinuum ohne Existenz solcher Bereiche könnte man schwer die Erscheinung der Deformationsvorgänge verstehen, die sich mehr oder weniger genau durch Formeln ausdrücken lassen, welche stäbchen- und blättchenförmige Bereiche je nach dem Quellungs- zustand als in einem Kontinuum eingebettet oder untereinander netzartig verhängt vorliegend annehmen. An der Grenze eines kristallinen oder gittermäßig geordneten Bereiches kann nach dem Gesagten natürlich ohne weiteres ein kontinuierlicher Übergang von der höchsten Ordnung in Zustände geringerer Ordnung stattfinden.

Besonderen Eindruck zugunsten einer gewissen Hervorhebung der gittermäßig geordneten Bereiche als Gebilde, die eine bestimmte Form und in sich eine erhöhte Kohäsion aufweisen, hat mir immer die Tatsache gemacht, daß ein Walzen vielfach zu einer höheren Orientierung, also einer Ausrichtung nach zwei Achsen führt.

Gegenüber diesen positiven Gesichtspunkten kann ich keine Argumente entdecken, welche die Annahme einer gewissen Individualität einwandfrei widerlegen. Im übrigen ist, glaube ich, der Unterschied der hier vertretenen Auffassung gegenüber der z. B. von K. H. Meyer und van der Wyk niedergelegten nicht so sehr groß.

W. Kast (Krefeld). Herr Kratky tritt also entschieden für Existenz kristalliner Gebiete ein. Tatsächlich hat die Diskussion der Röntgeninterferenzen der Zellulose in der nativen und der regenerierten Form sowie der Polyamide nach Lage und Intensität zur Bestimmung der Elementarzellen, Raumgruppen und Atomlagen geführt, wenn auch angesichts der im Vergleich zu organischen Gittern geringen Anzahl der auftretenden Interferenzen nicht mit der dort üblichen Sicherheit. Wenn man also den Begriff „kristallin“ hier verwendet, so geschieht das zwar mit einigen Vorbehalten. Doch sind diese wohl nicht größer, als wir sie umgekehrt in Flüssigkeiten und Gläsern auch mit dem Begriff „amorph“ verbinden, ohne doch auf seine Verwendung zu verzichten. Und diese Vorbehalte sind auch keineswegs geeignet, die Grenzen aufzuheben. Im Röntgendiagramm wenigstens äußern beide Ordnungstypen sich verschieden. Gebiete mit Fernordnung, wenn diese auch gestört ist, geben Anlaß zum Auftreten mehr oder weniger scharfer „Kristallinterferenzen“, Nahordnungsgebiete dagegen eine kontinuierliche Schwärzung mit mehr oder weniger ausgeprägten Fluktuationen, dem „Untergrund“ bei Hermans.

W. Meskat (Dormagen). Die Entwicklung auf diesem Gebiet insbesondere die experimentellen Tatsachen, z. B. die Erfahrung, daß man die sogenannten kristallin geordneten Bereiche durch einfache verfahrenstechnische Vorrichtungen wie Kugelmühle, Schwingmühle und auch durch Vergütung der Fasern wesentlich ändern kann, zwingt uns doch dazu, von den bisher allgemein gebräuchlichen Begriffen kristallin und amorph im Hinblick auf die Zellulose abzugehen.

Es scheint richtiger, von einem kontinuierlichen Spektrum von möglichen Ordnungszuständen zu sprechen, das von der Flüssigkeitsnahordnung bis zu der dreidimensionalen Gitterordnung reicht. Die kristallinen Bereiche werden dann Häufungswerte des Ordnungsspektrums. Die Methode von Hermans ist eine Prüfsonde, die, der Eigenart der Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit der Materie entsprechend, einen spezifischen Schnitt in dieses Ordnungsspektrum legt.

Dabei ist noch zu beachten, daß diese Röntgenmethode eine integrale Prüfsonde ist, die feinere Unterschiede nicht wiedergeben kann, sondern vielmehr verwischt. Dadurch erklärt sich auch die weitgehende Übereinstimmung der Hermansschen Zahlen bei den Kunstseiden verschiedenster Herkunft.

W. Kast (Krefeld) (mit 1 Abb.). Zugegeben, es erscheint durchaus diskutabel von einer kontinuierlichen Skala von Ordnungszuständen (Abb. 3) zu sprechen, die alle denkbaren Abstufungen der Ordnung nach Güte und Reichweite umfaßt, zugegeben auch, daß die Benutzung der Röntgenstrahlen als Prüfsonde hier erst eine Unstetigkeit schafft, hat Hermans durch seine Methode doch eine wichtige Kennzahl zur Charakterisierung der Faserstrukturen geschaffen. Und es entsteht so die neue Frage, an welcher Stelle in der Skala der Ordnungszustände zieht die Röntgenmethode die Grenze. Hermans ist der Meinung, daß nicht zu kleine dreidimensional und zweidimensional gittermäßig geordnete Gebiete als „kristallin“, alles übrige als „amorph“ gezählt wird.

Natürlich darf man nicht von „Kristalliten“ als Bausteinen der Faserstoffe sprechen, und auch die Bezeichnung „Mizellen“ sollte man mit Vorsicht gebrauchen. Von der Strukturauffassung ausgehend, daß die dreidimensional gittermäßig geordneten Gebiete unter Aufspaltung in zweidimensionale Bänder und schließlich in mehr oder weniger selbständige Molekülketten sich teilend und an anderer

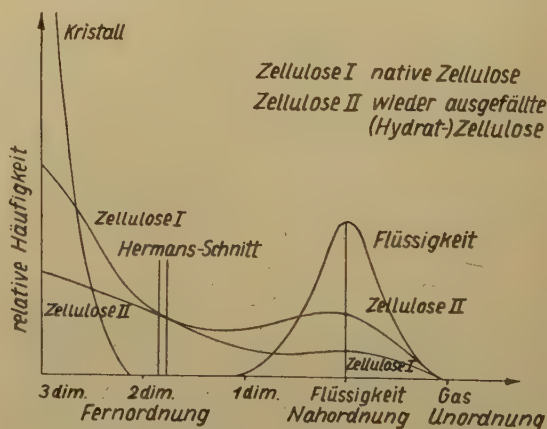


Abb. 3 Schema eines „Ordnungsspektrums“

Stelle wiedervereinigend zu neuen gittermäßig geordneten Gebieten führen, vermeidet Hermans nach dem Vorgange von Frey-Wyssling es, von einem Einzelbaustein mit einem bestimmten Namen zu sprechen. Er spricht vielmehr nur von der Gesamtheit der mehr oder weniger geordneten Gebiete als einem „mizellaren System“. So gesehen dient die Hermanssche Röntgenkennzahl durchaus im Sinne des Vorschlages von Herrn Meska⁵ nur der Charakterisierung des mizellaren Systems durch den Anteil seiner für die Röntgenstrahlen „kristallin“ wirkenden Gebiete.

Unter diesem Bilde gewinnt dann die Feststellung, daß alle regenerierten Fasern praktisch dieselbe „Kristallinität“ besitzen, die Bedeutung, daß dieses mizellare System der wiederausgefällten Zellulose nichts Zufälliges, sondern etwas durchaus Bestimmtes und Reproduzierbares darstellt, was den durchschnittlichen Ordnungsgrad betrifft. Und so wird es auch verständlich, daß Unterschiede zwischen verschiedenen Kunstfasern auf Zellulosebasis erst gefunden werden konnten, als Hermans statt der Frage des Bruttodurchschnittes der Ordnung sich der Frage der räumlichen Verteilung der verschiedenen Ordnungsstufen zuwandte.

A. Smekal (Graz). Es scheint mir, daß die Bezeichnungen „kristallin“, „amorph“, „Nahordnung“ usw. bei den Hochpolymeren nebeneinander auf zwei verschiedene Größenordnungen Anwendung finden: einerseits auf die Ordnungszustände der monomeren Reste als einheitliche Bausteine der Polymerstrukturen, andererseits auf die Anordnung der aus den monomeren Resten bestehenden Fadenmoleküle oder ähnliche hochmolekulare Einheiten. Es scheint erwägenswert, den Ausdruck „kristallin“ ausnahmslos den Gitteranordnungen molekularer und hochmolekularer Einheiten vorzubehalten und bei Hochpolymeren mit Raumgitterinterferenzen von gittergeordneten Bereichen der monomeren Reste zu sprechen. Damit würde deutlich bleiben, daß auch diese Sonderklasse von Hochpolymeren durch Amorphie der Molekularanordnungen gekennzeichnet ist. Hierbei wird unter „Amorphie“ das Bestehen statistisch schwankender molekularer Nahordnungen verstanden. Solche Nahordnungen im Mittel einer kristallinen Nahordnung gleichzusetzen, ist bekanntlich nicht erlaubt, da bereits die meisten einatomigen Metallschmelzen andere mittlere Nahordnungen besitzen als die zugehörigen Kristallstrukturen.

W. Kast (Krefeld) (nachträglich). Der Terminus „Monomeregitter-Bereiche“ muß als ein sehr beachtenswerter Vorschlag bezeichnet werden, um das, was die Bezeichnung „Mizelle“ im Falle der Hochpolymeren so mißverständlich ausdrückt, physikalisch einwandfrei zu fassen und den Begriff des Molekülkettengitters nützlich zu erweitern.

R. Hosemann (Treysa). Nach dem Prinzip größter mathematischer Einfachheit kann man eine Interferenztheorie idealer Parakristalle entwerfen, die im Sinn der Ausführungen von Herrn Smekal die klassischen Theorien der Kristalle (Laue-Bragg-Ewald) und der „einfachgebaute“ Flüssigkeiten (Zernicke-Prins-Debye) als entartete Sonderfälle enthält.⁶ Ich bedaure es, diese Theorie noch nicht als bekannt voraussetzen zu

dürfen (sie erscheint im nächsten Heft der Z. f. Physik) und ich möchte daher einige ihrer einfachen Ergebnisse im folgenden schildern, da sie mir geeignet scheinen, die eben begonnene Diskussion anzuregen:

Man findet z. B., daß schon bei Gittern, deren benachbarte Gitterbausteine um etwa 20% ihres Abstandes „flüssigkeitsstatistisch“ schwanken, der Reflex 2. Ordnung kaum mehr als „Kristallreflex“ in Erscheinung tritt. Das Röntgendiagramm derartiger Parakristalle täuscht also bei Winkeln größer als der Reflex 1. Ordnung eine „amorphe“ Struktur vor, obwohl von dieser natürlich gar nicht die Rede sein kann! Man kann zeigen, daß von dieser neuen Theorie das von Kast vorgeschlagene Schema der Ordnungszustände in seiner ganzen Werteskala zwanglos wiedergegeben wird. Durch Einführen dieses neuen Gitterparameters der relativen statistischen Abstandsschwankungen koordinierter Gitterbausteine erhält man alle bei Hochmolekularen beobachteten Typen von Röntgendiagrammen. Mehr noch als das: man kann aus den Röntgendiagrammen die Form der „Koordinationsstatistiken“ gewinnen, die in engem Zusammenhang mit den Moleküleigenschaften des untersuchten Stoffes stehen dürften. Bedient man sich allerdings der oben genannten klassischen Interferenztheorien, so ist man mit Kast gezwungen, gewisse Trennungsstriche in das Schema der Ordnungszustände zu ziehen. Dies aber nicht etwa, weil die Röntgenmethode als solche als „Sonde“ wirkt, die das Gesamterscheinungsbild dialysiert, sondern weil man sich noch nicht der auf Hochmolekulare angepaßten Interferenztheorie bedient hat.

W. Kast (Krefeld). Die gittermäßig geordneten Gebiete in der Zellulose nähern sich nach Aussage der Röntgendiagramme dem Grenzfall „kristallin“ doch recht gut an. Auch einigermaßen niedermolekulare organische Stoffe, wie z. B. p-Azoxyanisol, zeigen nur wenige Röntgeninterferenzen. Höhere Ordnungen fehlen auch hier. Das scheint also vielleicht doch nicht so sehr ein Charakteristikum der hochmolekularen Verbindungen als vielmehr der meisten organischen Verbindungen mit Molekülgittern zu sein, die nur durch Nebenvalenzen zusammengehalten werden und natürlich niemals die Güte von Atom- oder Ionengittern erreichen können.

R. Hosemann (Treysa). Gerade diese für die einzelnen Gittermoleküle, Gitterionen bzw. „Gitterbausteine“ charakteristischen Abstandsverhältnisse koordinierter Bausteine gehen in die oben genannte Theorie ein. Assoziationskräfte werden die stärksten, Ionengitterbindungen die kleinsten Abstandsschwankungen aufweisen. Die Hauptvalenzkräfte in Hochmolekularen werden eine verschwindende Schwankung des Betrages der „Koordinationsvektoren“, aber eine merkliche Schwankung seiner Richtung aufweisen. Die Fouriertransformierte dieser Koordinationsstatistik also bestimmt das Aussehen des Röntgendiagramms in entscheidender Weise, wie bereits an ersten Beispielen gezeigt wurde.⁷ Die Theorie der idealen Parakristalle beschränkt sich also keineswegs nur auf Hochmolekulare Stoffe. Sie begnügt sich aber auch nicht mit der Feststellung, der betrachtete Stoff AB

⁶ R. Hosemann, R., Z. Phys. 128, 1 (1950); 128, 465 (1950).

⁷ Hosemann, R., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 331 (1949); 54, 23 (1950); Z. Phys. 128, 1 (1950).

nähere sich recht gut dem kristallinen Zustand an, sondern untersucht quantitativ, welchen Einfluß die Abweichungen vom kristallinen Zustand auf die Röntgendiagramme haben. Zu einer völligen Strukturanalyse eines Parakristalls gehört nicht nur die Angabe der Mittelwerte der Abstandsverhältnisse, sondern auch die Größe derer statistischer Schwankungen, schließlich eben allgemein die Form der Koordinationsstatistiken, die wiederum mancherlei Rückschlüsse auf die physikochemischen Eigenschaften der Gitterbausteine und Gitterbindungen zulassen wird. Ohne sich in numerische Rechnungen zu verlieren, kann man direkt aus den allgemeinen Streuformeln schon ablesen, daß die Zellulose ein außerordentlich schlechter Kristall ist, dessen einziges kristallines Bauelement der dem Betrage nach recht konstante Koordinationsvektor ist, der benachbarte Glukoseringe längs der Hauptvalenzfäden verbindet. Seine Richtung, wie die Richtung und der Betrag der übrigen Koordinationsvektoren schwankt aber in einem Ausmaß, wie es bei einem recht guten Kristall nicht mehr gestattet sein dürfte.

H. A. Stuart (Hannover). Darf ich darauf hinweisen, daß die vom Polykristall eines Metalls her übernommenen Begriffe, „Gitterstruktur“ und „Textur“⁽⁸⁾ bei hochpolymeren Festkörpern mit Fadenmolekülen nicht ausreichen.

Während dort ein Gefüge von unmittelbar aneinander angrenzenden kristallinen Bereichen ohne amorphe Zwischengebiete vorliegt, haben wir hier nebeneinander amorphe, mesomorphe und kristalline Bereiche, die eine Reihe von Ordnungsstufen verschiedenen Grades darstellen, auch wenn die Grenzen fließend sind. Neben dieser Ordnung benachbarter Kettenstücke (Segmente) haben wir noch eine über größere Entfernungen, viele Molekülabmessungen hinweg sich erstreckende „übermolekulare Ordnung“, die mindestens folgende Elemente enthält:

1. Das Verhältnis der kristallinen-amorphen und mesomorphen Gebiete:

2. Die Abmessungen der kristallinen Bereiche und ev. Regelmäßigkeiten bei der Aufeinanderfolge der kristallinen und amorphen Bereiche.

3. Ferner die den kristallin-amorphen Bereichen übergeordnete, von der Kinetik der Kristallisation abhängige Sphärolithstruktur,

4. die Orientierung der Ketten in Bezug auf eine äußere Richtung.

Es wird daher folgendes Einteilungsschema vorgeschlagen:

Molekulare Ordnung oder Kettenordnung, d. h. die Ordnung in den amorphen, mesomorphen und kristallinen Bereichen	Übermolekulare Ordnung oder Überordnung Kristallin-amorphe Abmessungen der krist. Bereiche Sphärolithstruktur Orientierung
---	--

Die speziell für die kristallinen Bereiche üblichen kristallographischen Begriffe bleiben natürlich von diesem Schema unberührt.

W. Kast (Krefeld). Wenn das Wort „Mizelle“ nicht schon so belastet wäre mit bestimmten Vorstellungen, so könnte man die Stuarzsche „übermolekulare Ordnung“ als „mizellare Ordnung“ be-

zeichnen, womit im Sinne Frey-Wysslings nicht der Einzelbaustein, sondern die Gesamtheit der mizellaren Netzstruktur verstanden werden soll, charakterisiert u. a. durch den Mengenanteil kristalliner Bereiche, durch ihren inneren Bau und die Statistik ihrer Größen und durch die Richtungsverteilung ihrer Achsen. (Nachträglich). Nach dem Vorschlag von Smekal aber wäre von denreichen monomerer Fern- bzw. Nahordnung und ihrer Überordnung zu sprechen.

A. Münster (Mannheim). Die Begriffe kristallin und amorph werden üblicherweise für eine Umwandlung I. Ordnung verwendet. Dabei entsteht die Schwierigkeit, daß hier bei gegebenen Werten der äußeren Parameter die beiden Phasen nur bei einer bestimmten Temperatur existieren können. Aus diesem Grunde erscheint mir die Annahme kontinuierlich ineinander übergehender Ordnungszustände zweckmäßiger. Möglicherweise ist auch der Gesichtspunkt zu berücksichtigen, daß es sich um Systeme von endlicher (kleiner) Ausdehnung handelt.

E. Jenckel (Aachen). Das Polyurethan hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern schmilzt in einem Temperaturbereich gewöhnlich zwischen 172 und 184°. Hierbei tritt eine Schmelzwärme auf. Durch geeignete thermische Vorbehandlung kann dieser Temperaturbereich bis auf maximal 190° ausgedehnt werden. Außerdem kann die Schmelzwärme verändert werden. Außerhalb des genannten Intervalls treten niemals Schmelzen auf. Man kann daher meines E. nicht von einer kontinuierlichen Folge von Ordnungszuständen vom völlig kristallinen bis zum völlig amorphen hin sprechen, sondern muß zwischen dem kristallinen und dem flüssigen, bzw. glasigen Zustände unterscheiden, wenn auch die Kristalle verschieden gut geordnet sein können (Schmelzpunkt von 172–190°) und in ihrem Mengenanteil sehr variieren (Schmelzwärme von 10–70 cal./g*).

R. Hess (Rubi/Allgäu) (mit 1 Abb.). (Zur Bezeichnung amorph-kristallin). Erscheinungen bei der Schwingmahlung von Hochpolymeren lehren, daß man bei derartigen Stoffen nicht ohne weiteres zwischen amorph und kristallin unterscheiden kann. Je nach der Untersuchungsmethode sind nämlich verschiedene Aussagen möglich. Die schwinggemahlten Präparate, z. B. von Zellulose, zeigen nach langer Mahldauer noch (ermittelt bis 2000 Stunden) eine optische Anisotropie, obgleich schon nach kurzer Mahldauer (15 Minuten) keine Röntgeninterferenzen mehr auftreten. Wir haben dies seinerzeit durch die Annahme gedeutet, daß nur die Gitterordnung der Kettenmoleküle durch den Mahlprozeß gestört wird, während im Großen und Ganzen ihre Parallellage erhalten bleibt, die dadurch Anlaß zu Stäbchen-Doppelbrechung gibt. Aus dem Verschwinden des Röntgendiagramms auf einen amorphen Zustand zu schließen, der definitionsgemäß statistische Unordnung bedeutet, würde hier sicher nicht zutreffen. Man dürfte nur von „röntgenamorph“ sprechen.

Die Gitterordnung wird leicht, z. B. beim Benetzen mit Wasser, wieder hergestellt. Die dabei auftretende Rekristallisationswärme ist ein Maß für den Grad der bei der Mahlung erzielten Gitterunordnung, und man kann leicht begründen, daß

⁸⁾ Manche Autoren verstehen unter Textur lediglich das Verhältnis kristallin-amorph, was entschieden zu eng ist.

*) s. Fußnote ²⁹⁾ S. 22.

viele Unordnungsgrade in Abhängigkeit von der Mahldauer existieren. Qualitativ drücken sich diese verschiedenen Unordnungszustände übereinstimmend nur darin aus, daß die Interferenzen der Zellulose verschwunden sind. Nur das Röntgengenergebnis der Rekristallisationsprodukte, die z. B. mit kochendem Wasser erhalten werden, läßt gewisse Rückschlüsse auf verschiedene Grade der Unordnung in den Mahlprodukten zu, indem die nach kurzer Mahldauer röntgenamorph gewordenen Präparate zu natürlicher Zellulose rekristallisieren, die nach längerer Mahldauer aber zum Gitter der Hydratzellulose (dazwischen Gemische von natürlicher Zellulose und Hydratzellulose).

Die Störung der Gitterordnung durch Mahlung kann also offenbar in verschiedenem Ausmaße erfolgen, wobei stabile oder annähernd stabile Ordnungszustände auftreten, die energetisch definierbar, volumetrisch, wie E. Steurer zeigen konnte, bestimmbar und durch die Rückordnung charakterisierbar sind.

Derartige Erscheinungen, die im Wesen des Hauptvalenzkettenbaus begründet sind, lassen es zweckmäßig erscheinen, im Gebiet der Hochpolymeren den Begriff „amorph“ nur auf den Zustand statistischer Unordnung zu beschränken, wobei es noch zweifelhaft ist, ob dieser Zustand überhaupt existiert, und von Ordnungszuständen zu sprechen, die tunlichst näher zu definieren sind. Das gilt in erster Linie für den berühmt gewordenen „amorph“ Anteil der Zellulosefasern, der sicher auch keinen Zustand statistischer Unordnung repräsentiert.

Bei der Bezeichnung „kristallin“ dürften Mißverständnisse weniger leicht auftreten. Für den kristallinen Zustand ist das Auftreten von Röntgeninterferenzen maßgebend, und zwar unabhängig davon, ob große oder kleine Ordnungsbereiche vorliegen, bzw. gute oder weniger gute Ordnung in den kristallinen Bereichen herrscht — wozwischen man bekanntlich nicht leicht unterscheiden kann⁹⁾ — wird man allgemein von einem kristallinen Ordnungszustand sprechen. Zusammenfassend sollte man also die Bezeichnung „amorph“ vermeiden, weil trotz Fehlens charakteristischer Röntgeninterferenzen z. B. noch charakteristische Ordnungszustände, die lichtoptisch ansprechen, vorliegen können, während die Bezeichnung „kristallin“ allgemein eindeutig ist, wenn wir sie mit dem Auftreten von charakteristischen Röntgeninterferenzen in Zusammenhang bringen. In diesem Sinne kann die oft unexakt benutzte Bezeichnung „amorph“ auch durch „nichtkristallin“ ersetzt werden, denn „nichtkristallin“ schließt niedere Ordnungsgrade nicht aus.

(Zur Frage des nichtkristallinen Anteils in Hochpolymeren.) Über die geometrische Anordnung des nichtkristallinen Anteils in der Zellwand ist noch nichts Sicheres bekannt. Allgemein wird angenommen, daß dieser Anteil annähernd gleichmäßig zwischen dem kristallinen Anteil verteilt ist. Man wird aber zu berücksichtigen haben, daß dem Auftreten nichtkristalliner Bereiche bei Hochpolymeren verschiedenartige Ursachen zugrunde liegen können.

1. Wir wissen heute, daß in der Primärwand von jungen Baumwollhaaren röntgenographisch überhaupt keine Zellulose oder höchstens nur die Interferenz 040 der Zellulose erkennbar ist. Das bedeutet also, daß in natürlichen Zellulosemembranen überhaupt keine Gitterordnung vorhanden sein kann, oder daß sich diese im günstigsten Fall nur

auf wenige Kettenmoleküle beschränkt. Erst bei der künstlichen Entfernung der Nichtzelluloseanteile, vor allem des Eiweiß-Pektin-Komplexes, der irgendwie mit der Biosynthese der Zellulose zusammenhängt, schnappen die Zelluloseketten zum Gitter der natürlichen Zellulose ein. Es ist höchst beachtlich zu sehen, wie leicht dieses geschehen kann. In diesem Fall ist also erwiesen, daß eine Fremdschubstanz den Gitterzustand in der Primärwand stört.

2. Bei den totalsynthetischen Faserstoffen, die wegen des Fehlens von Biostrukturen übersichtlichere Verhältnisse erwarten lassen, wurden mit der Kiessigschen Langkammer eigentümliche meridiale Reflexe hoher Intensität und auffallender Schärfe gefunden [Z. phys. Chem. (B) **193**, 196 (1944)], die durch Temperatur beeinflussbar sind, und die wir durch Annahme einer verhältnismäßig gleichmäßigen Kristallitlänge deuten können. Die Reflexe sind in ihrer Lage für jede der untersuchten Kunstfaserart charakteristisch und unter Berücksichtigung der Temperatur exakt reproduzierbar. Die aus den Reflexen errechneten d-Abstände liegen für etwa 10 bisher untersuchte Kunststoffmassen bzw. für die daraus gewonnenen Fäden (Polykondensate aus: ϵ -Aminokapronsäure, Hexamethyldiamin-Adipinsäure, Korksäureamid, Sebacinsäureamid, Hexadekandikarbonsäureamid, ω -Oxydekansäure, ω -Oxyundekansäure, und neuerdings das Polyurethan aus Hexamethylen-diisocyanat und Butylenglykol, der Polyester aus Terephthalsäure und Glykol) zwischen 68 und 210 Å. Da die Moleküllängen stets größer als die errechneten d-Abstände sind (oft über eine Größenordnung), haben wir vorerst das in Abb. 4 angegebene Fasermodell aufgestellt, bei dem die Molekülketten in Richtung der Faserachse abwechselnd Bereiche normaler Gitterordnung und Bereiche gestörter Ordnung durchlaufen, für die jeweils eine so gleichartige Länge anzunehmen ist, daß eine Überperiode zustande kommt.

Bei Zellulose und ihren Derivaten haben wir diese Überperiode bisher noch nicht gefunden, was aber möglicherweise mit der noch ungenügenden Aufnahmetechnik und den verwendeten Präparaten zusammenhängen kann.

Während also die zuerst erwähnten Unordnungsbereiche in Zellmembranen durch eingelagerte Fremdschubstanzen verursacht erscheinen, die der

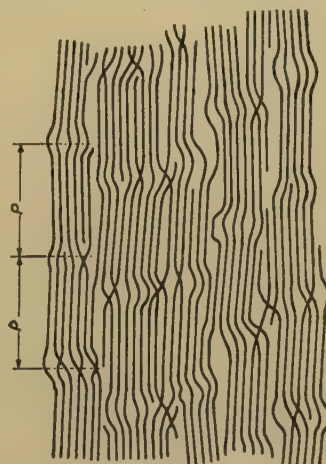


Abb. 4 Schema des mikellaren Baus für synthetische Fasern
P = Periodizität

⁹⁾ Kochendörfer, A., Z. Kristallogr. **105**, 393, 438 (1944).

Zellulose von ihrer natürlichen Entstehung her anhaften (Gitterstörung durch Einbau von Nichtzellulosebestandteilen), handelt es sich bei den synthetischen Faserstoffen (Nylontypus usw.) um eine systematische Erscheinung, die mit dem Wesen des hochmolekularen Zustandes zusammenhängt, und mit deren weiterer Untersuchung wir beschäftigt sind.

Man darf also feststellen, daß es verschiedene Möglichkeiten für eine Unordnung bei den hochpolymeren Stoffen gibt. Während bei den synthetischen Fasern die Unordnungsbereiche gleichmäßig in Richtung der Faserachse angeordnet sind, haben wir im Falle der Primärwandzellulose und auch bei den gemahlten Zellulosefasern den extremen Fall einer über den gesamten Stoffbereich sich erstreckenden gleichmäßigen Unordnung (bei der Primärzellulose durch Einlagerung von Fremdstoffen zwischen den Zelluloseketten, bei den Mahlprodukten durch die mechanische Wirkung auf die seitliche Anordnung der Ketten).

W. Kast (Krefeld). Der Gitterunordnungsgrad kann zweifellos eine weitere wichtige Kennzahl für ein mikellares System abgeben. Der Bruchteil der gittermäßig geordneten Gebiete in einem solchen scheint, wie gesagt, einigermaßen festgelegt. Unabhängig vom dem Chemismus der Lösung und der Ausfällung scheint also immer etwa die Hälfte der gittermäßig geordneten Substanz von der nativen Substanz herübergerettet zu werden. Durch besondere Behandlungen kann man den „kristallinen Anteil“ von dem Normwert von etwa 40% auf 50% erhöhen, und das wird, wie ich nach Kenntnis der hierzu angewendeten Verfahren annehmen möchte, durch eine Verringerung des gewöhnlichen Gitterunordnungsgrades erreicht.

C. Hermann (Marburg). Verblüffend scheint mir die so weitgehende Übereinstimmung der nach den verschiedensten Methoden gewonnenen Zahlen zu sein. Wenn man so die Möglichkeiten der Röntgenmethoden abschätzt, mag es dann nicht sein, daß man mit anderen Methoden auch doch vielleicht abweichende Ergebnisse erhält?

W. Kast (Krefeld). Die Auswertung der Hermansschen Röntgendiagramme trägt der Möglichkeit Rechnung, daß der Untergrund bei größeren Winkeln zu einem wesentlichen Teil durch Kristallgitterstörungen bedingt sein kann. Hermans benutzt als Maß für den „amorphen“ Anteil nämlich nicht etwa die Gesamtfläche des Untergrundes, sondern vielmehr die Höhe seines, entsprechend dem mittleren Querabstand der Ketten von etwa 4 ÅE, bei kleinen Glanzwinkeln gelegenen Maximums.

Früher erlaubten Dichtemessungen nur eine grobe Abschätzung der „kristallinen“ Anteile, weil man dazu neben der Röntgendichte der gittermäßig geordneten Teile für die „amorphen“ Anteile eine geschätzte Dichte nehmen mußte. Durch die sorgfältigen Bestimmungen der „amorphen“ Dichte durch Steurer durch Extrapolation auf ein Zellulosematerial, dessen Kristallisationswärme gleich der Schmelzwärme ist, ist die Übereinstimmung von Röntgenmessung und Dichtemessung aber endgültig gesichert. Auch die Messungen des Sorptionsvermögens, das allein den nichtgittermäßig geordneten Teilen zugeschrieben wird, und der Sorptionswärmen führt auf den gleichen Wert.

R. Hosemann (Treysa). (Nachträglich stark erweitert, mit 2 Abb.)*). Im Hinblick auf unsere noch

beschränkte Kenntnis vom Feinbau der Zellulose ist die von Goppel-Arlmann-Hermans eingeführte Einteilung der integralen Streuintensität in eine diskontinuierliche Komponente (Anteil x) und eine kontinuierliche Komponente (Anteil $1-x$) nicht nur vom heuristischen, sondern auch, wie wir hörten, vom praktischen Standpunkt aus wertvoll. Der Vortragende hat aber deutlich genug zum Ausdruck gebracht, wie problematisch es ist, den Anteil x nun als „kristallinen“, den Anteil $1-x$ als „amorphen“ Bestandteil der Faser zu interpretieren. Bekanntlich läßt sich jedes räumliche Gebilde, wie kompliziert aufgebaut es auch immer sein mag, durch eine mathematische Operation in den Fourierraum transformieren. Die Projektion dieses Gebildes auf die Ewaldsche Ausbreitungskugel entspricht dann etwa dem Röntgendiagramm. Neben einer Reihe von Isomorphismen ist die Übersetzung aus dem Fourierraum in den physikalischen Raum dann eindeutig, gerade bei so komplizierten wie den hier behandelten Stoffen, aber mit den klassischen Interferenztheorien nicht oder nur in sehr beschränktem Umfang durchführbar, so daß man in Ermangelung einer anwendbaren Interferenztheorie besser daran täte, x und $1-x$ zunächst als das zu benennen, was sie sind: Den diskontinuierlichen und kontinuierlichen Anteil der Integralen Streuintensität in dem von Hermans untersuchten Weitwinkelgebiet $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ (bei Cu-K-Strahlung).

Dennoch sei es gestattet, auf Grund der oben erwähnten Theorie des „idealen Parakristalls“ zu skizzieren, wann und wie etwa man diesen „kristallinen“ und „amorphen“ Anteil bestimmen kann. Zu 3 konkreten Punkten des Vortrages möchte ich Stellung nehmen:

1. Das $J_{cr}A_m$ -Verfahren gilt nur, wenn wirklich neben sehr schmalen nur beträchtlich größere Parakristallite vorkommen, wenn also die Statistik der Partikelgrößen 2 getrennte Maxima hat (inhomogene Statistik), wobei die kleinen Partikel aus einzelnen Hauptvalenzfäden oder einzelnen Rost-Netzen bestehen.

2. Es liefert aber in seiner hier dargestellten Form auch dann systematisch zu kleine Werte für den „kristallinen“ Anteil, wobei dieser Fehler mit zunehmender flüssigkeitsstatistischer Gitterstörung größer wird.

3. Das $J_{cr}A_m$ -Verfahren ist aber auch für gestörtere Parakristallite (in entsprechend korrigierter Form) anwendbar, wenn man die Kleinwinkelstreuung mit erfaßt.

Um es nochmals zu betonen: Die folgenden kritischen Bemerkungen sollen der praktischen Brauchbarkeit der Hermansschen x , $1-x$ -Bestimmung keinen Abbruch tun. Sie sollen nur klarstellen, unter welchen Bedingungen man wirklich bindende Aussagen über den Betrag der „kristallinen“ und „amorphen“ Anteile gewinnen kann.

Zu 2. Zunächst ist es klar, daß die Grenzfälle $x=0$ (Abb. 5, punktierte Linie) und $x=1$ (Kristallstreudiagramme) vom $J_{cr}A_m$ -Verfahren in jedem Fall erkannt werden. Schon in Mischkristallen tritt aber eine diffuse Komponente

$$J_1 \sim N(\bar{f}^2 - \bar{f}^2)$$

auf (N Zahl der Gitterbausteine, f Streuamplitude eines einzelnen Gitterbausteines), die natürlich garnichts mit einer „amorphen“ Phase zu tun hat. Diese Komponente J_1 werde im folgenden nicht besprochen.

*) Die Abbildungen des Hermansschen Vortrages werden im folgenden mit Nr. 1 bis 5, die eigenen mit Nr. 6 und 7 bezeichnet.

Wie schon Compton und Allison skizzierten¹⁰⁾, ist die integrale Streuintensität irgendeines Stoffes in erster Linie durch die Zahl der Elektronen gegeben und wenig abhängig von ihrer räumlichen Anordnung. Die Theorie der idealen Parakristalle gibt für diese Tatsache einen allgemeinen Beweis unter gewissen, dort näher diskutierten Einschränkungen¹¹⁾. Die Hermansschen Untersuchungen bestätigen dieses Ergebnis, indem sich im reflexlosen Streuwinkelbereich $|2\vartheta| \geq \beta$ alle Streukurven vereinigen (vgl. Abb. 2 und 4). Die erwähnte Theorie¹¹⁾ gibt auch den allgemeinen Beweis, daß in vielen Fällen exakt, in manchen Fällen mit sehr guter Näherung der Mittelwert

$$\frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} J(\vartheta) d\vartheta = \text{const} \quad (1)$$

eines Stoffes über einen nicht zu kleinen Bereich $\vartheta_2 - \vartheta_1$ von der Art der räumlichen Anordnung der Elektronen unabhängig ist. Hierzu muß man natürlich über mehrere Reflexe integrieren, während nach dem oben Gesagten (1) im reflexlosen Streubereich trivial ist.

Wenn das $J_{\text{cr}}-A_m$ -Verfahren wirklich, wie mein Vorredner ausführte, entsprechend (1) der Tatsache Rechnung tragen würde, daß die „kristalline“ Phase auch im reflexlosen Streubereich einen Intensitätsbeitrag liefert, so dürften in Abb. 2 (Referat Hermans) für $2\vartheta \geq \beta$ und in Abb. 3 (Referat Hermans) für $2\vartheta \geq \beta$ die Trennungsstriche (---) zwischen x und 1-x nicht in die Intensitätskurve einmünden, müßten vielmehr hier unterhalb von ihr um einen konstanten Proportionalitätsfaktor niedriger verlaufen. Hierdurch wird der Wert von x entsprechend größer. Zur Illustration des Sachverhaltes sind in Abb. 5 zwei von Her-

mans-Weidinger¹²⁾ veröffentlichte Streudiagramme von Zellulose wiedergegeben und neben der Hermansschen Trennlinie (---) eine weitere Trennlinie (-.-.-) eingetragen, die etwa Gleichung (1) Rechnung trägt. Die Linienführung ist für Abb. 5a ziemlich eindeutig, für Abb. 5b aber problematischer, weil hier die Streuintensität bei $2\vartheta \sim 8^\circ$ noch nicht wie in Abb. 5a ihren Sattelpunkt erreicht hat (Näheres hierzu siehe Ziff. 3). Diese Problematik der Wahl eines sinnvollen Trennungsstriches trifft natürlich in gleicher Weise bei diesen kleinen Streuwinkeln auch für das $J_{\text{cr}}-A_m$ -Verfahren zu, weshalb Hermans auch ausdrücklich auf eine gewisse Unsicherheit des Wertes von A_m hinweist. Die Linienführung von (-.-.-) im reflexlosen Streubereich ist aber leicht zu finden:

Bezeichnet J_{cr} die integrale Streuintensität der „kristallinen“ Phase, J_{tot} die gesamte kohärent gestreute Integralintensität im Winkelbereich von Gleichung (1) so ergibt sich aus Abb. 5a für den Hermansschen Trennungsstrich

$$\begin{aligned} J_{\text{cr}}/J_{\text{tot}} &= 0,50 \\ J_{\text{cr}}/J_{\text{tot}} &= 0,16 \\ J_{\text{cr}}/J_{\text{tot}} &= 0,47 \end{aligned} \quad (2)$$

wobei der Index 8-25 angibt, daß die Integrationsgrenzen bei $2\vartheta = 8$ und 25° liegen usw. Die Inkonstanz dieser Quotienten widerspricht offensichtlich (1). Aus dem Quotienten 8-25, der angenähert stimmt, kann man durch Ausprobieren eine Gleichung (1) erfüllende Trennlinie (---) einzeichnen und findet nun für alle 3 Intervalle von (2) etwa

$$J_{\text{cr}}/J_{\text{tot}} = 0,61 \pm 0,05 \quad (3)$$

Schwieriger ist die Auswertung von Abb. 5b wegen des schon angedeuteten zu geringen Auflösungsvermögens der Streukammer. Nach Hermans ergibt sich

$$\begin{aligned} J_{\text{cr}}/J_{\text{tot}} &= 0,11 \\ J_{\text{cr}}/J_{\text{tot}} &= 0,06 \\ J_{\text{cr}}/J_{\text{tot}} &= 0,28 \end{aligned} \quad (4)$$

Die Inkonstanz der Quotienten ist hier noch größer als in (2), da das Diagramm von Abb. 5b reflexärmer ist. Zweifellos muß die Streuintensität der amorphen Phase der beiden in Abb. 5 untersuchten Zellulosen einander recht ähnlich sein. Unter Beachtung dieses Gesichtspunktes kommt man dann etwa zu der (entsprechend unsichereren) Trennungslinie (-.-.-) in Abb. 5b, die für alle Intervalle den Quotienten

$$J_{\text{cr}}/J_{\text{tot}} = 0,5 \pm 0,1 \quad (5)$$

ergibt. Erst eine Erfassung noch kleinerer Streuwinkel $2\vartheta < 8^\circ$ wird hier die Fehlergrenzen weiter einengen können. Man ersieht aus der punktierten (...), von Hermans eingetragenen Linie, daß auch er zu dem Schluß kam, daß eine Trennungslinie (---) wenigstens bei kleinen Streuwinkeln zu hoch liegt. Auch die Diskussion des Intensitätsverlaufes im innersten Reflex A_0 zwingt zu einem ähnlichen Schluß.

Wenn man die Theorie idealer Parakristalle auch für diese Stoffe wenigstens angenähert für stichhaltig hält, so muß man aus der größeren Reflexarmut von Abb. 5b notwendig schließen, daß die

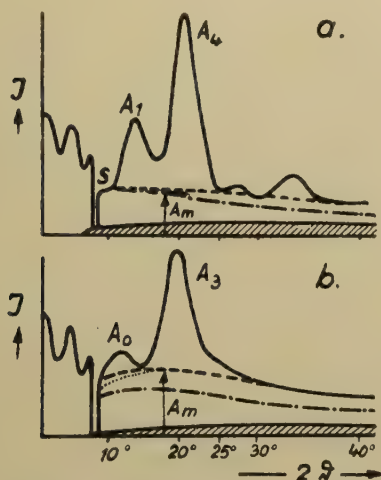


Abb. 5 Zur Zerlegung der Streuintensität in einen Anteil der „kristallinen“ und einen der „amorphen“ Phase

a) Fast monodispers partiell kristallines System mit „amorphen Phase“. Die Streuteile beider Phasen sind zumindest theoretisch separierbar
b) Polydispers-kolloides System. Parakristalle aller Größen kommen entsprechend einer Häufigkeitsverteilung vor. Der Streuteil einer amorphen Phase ist weder im Kleinwinkel- noch im Weitwinkelgebiet mehr separierbar

¹⁰⁾ Compton, A. H. u. S. K. Allison, X-Rays in Theory and Experiment, 189 ff. (London 1935).

¹¹⁾ Hosemann, R., Z. Phys. 128, 465 (1950).

¹²⁾ Hermans P. H. u. A. Weidinger, J. Appl. Phys. 19, 491 (1947).

Parakristalle der Viskose stärker gestört als die der nativen Ramie sind. Wenn man weiterhin die Zahlenwerte von (2) mit (3) und von (4) mit (5) vergleicht, so wird man die in Ziff. 2 gemachte Aussage für bewiesen erachten müssen. Der Anteil an parakristallinen Bereichen schließlich ist in der nativen Ramie wohl größer als in Viskose, nicht aber in dem von Hermans gefundenen Maße. Eine endgültige Klärung wird aber erst nach Auswertung auch der Kleinwinkelstreuung möglich sein.

Zu 3. Hermans weist ausdrücklich darauf hin, daß die Bestimmung des A_m -Wertes in manchen Fällen recht problematisch ist. Dies gilt entsprechend dem oben Gesagten vor allem für das Diagramm der Abb. 5b, weil dort der Goppelsche Auffänger den Winkelbereich $2\theta \sim 5^\circ$ abschattet, wo etwa der in Abb. 5a noch registrierte Sattelwert S minimaler Streuintensität auf der inneren Flanke des innersten Reflexes auftreten dürfte. Die Trennungslinie (---) in Abb. 5b dürfte etwa auf diesen Sattelwert zulaufen. Falls in Abb. 5b die Streuintensität bis $2\theta \rightarrow 0$ bekannt wäre, könnte man nicht nur den Sattelwert einwandfrei feststellen, sondern darüber hinaus auch die Mittelung (1) im Kleinwinkelstreuungsbereich durchführen. Dieses würde das $J_{cr}-A_m$ -Verfahren in der in Ziff. 2 besprochenen modifizierten Form auch auf reflexarme Diagramme anwendbar machen. Mangels einer Streukammer genügender Auflösung muß Hermans darum das Polyäthylen-135°C auf eine dem Goppelschen Verfahren entsprechende Art auswerten (s. Abb. 4, Ref. Hermans). Bedenklich dabei ist aber, daß er dazu postulieren muß, das Polyäthylen-135°C enthalte nur amorphe Anteile ($x=0$). Denn man wird mit Recht fragen, weshalb sein bei 18° liegendes Maximum von der amorphen Phase her vorgerufen sein soll, wo das doch nicht viel ausgeprägtere A_3A_4 -Maximum der Abb. 5b durch eine kristalline Phase erzeugt sein soll. Sobald jedoch auch die Kleinwinkelstreuung registriert ist, dehnt man die in Ziff. 2 besprochene Auswertung auch auf diesen Winkelbereich aus und kommt dann zweifellos auch für stark gestörte Parakristalle zu brauchbaren Resultaten.

Zu 1. Die Diskussion der Kleinwinkelstreuung ist bereits vor 10 Jahren in einer durchaus dem $J_{cr}-A_m$ -Verfahren entsprechenden Weise durchgeführt worden¹³). Es wurde dort auch der allgemeinere Fall homogener Statistiken (siehe oben) diskutiert und deren Verlauf für verschiedene Zellulosepräparate berechnet. Erst recht gelten die dortigen Betrachtungen natürlich, wenn eine „amorphe“ und „kristalline“ Phase existieren sollte, deren Anteil man dann in leichter Weise aus den errechneten Partikelgrößenstatistiken gewinnen kann. Während dieses Verfahren vor allem in Amerika zur Bestimmung der Partikelstatistiken verschiedener kolloider Systeme Eingang fand, hat Kratky bisher seine Anwendbarkeit auf Zellulose nachdrücklich bezweifelt. Da es bisher aber nicht gelungen ist, eine diskontinuierliche Kleinwinkelstreuungskomponente nachzuweisen, die allein die von Kratky für so wesentlich gehaltenen äußeren Interferenzen manifestieren kann (falls sie in besonders präparierten Zellulosestoffen auftreten, ist ihr Beitrag zum Anteil x verschwindend), sehen wir keinen Grund dafür, auch dieses Klein- und Kleinstwinkelstreuungsbereich dem $J_{cr}-A_m$ -

Verfahren zu erschließen. Die Theorie des idealen Parakristalls aber beweist ganz allgemein die Gültigkeit von (1) auch in diesem Winkelgebiet, so daß damit gerade für stark gestörte Gitter eine Analyse ihrer kolloiden Feinstruktur eröffnet wird.

Im Anschluß an den Vortrag von Herrn Kratky wird sich die Möglichkeit bieten, hierzu Einzelheiten mitzuteilen. Hier sei am Rande nur noch das folgende bemerkt: Die Analyse der Kleinwinkelstreuung zeigt nun, daß meist sehr verschmierte Partikelgrößenstatistiken bestehen. Vor allem bei Zellulose kommen neben einzelnen Hauptvalenzketten und Netzen („amorphe Phase“) Assoziationen weniger derartiger Gebilde bis herauf zu kompakten Mizellen und Mizellbündeln usf. vor. Wo soll man hier den Trennungstrich zwischen amorpher und parakristalliner Phase ziehen? Die Theorie des idealen Parakristalls zeigt, daß es dann auch nicht mehr möglich ist, im Weitwinkelgebiet einen Trennungstrich wie in Abb. 5 zu ziehen. Man ist dann an der Grenze des oben besprochenen $J_{cr}-A_m$ -Verfahrens angekommen und hat eine allgemeinere Betrachtung anzustellen: Der Bereich x und $1-x$ gehen kontinuierlich ineinander über.

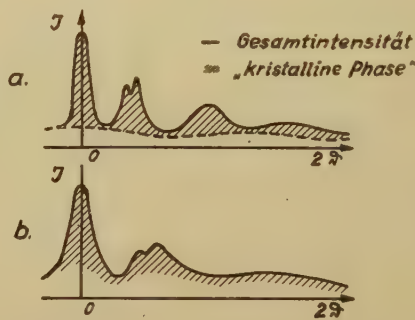


Abb. 6 Streudiagramm von nativer Ramie (a) und Viskose (b) nach Hermans-Weidinger. Der schraffierte Bereich entspricht der inkohärenten und Luftstreuung. Die integrale kohärente Intensität J_{tot} gegeben durch den Inhalt der übrigen Fläche, entspricht der Anzahl Elektronen im Streukörper. Die Trennungslinie (---) zerlegt diese nach Hermans in einen Anteil, der zur kristallinen Phase (obere Fläche) und zur amorphen Phase (untere Fläche) gehört. Die Trennungslinie (---) entspricht der Theorie des idealen Parakristalls, falls die Partikelgrößenstatistik inhomogen ist. Man sieht, daß hier der parakristalline Anteil merklich größer ist. S Sattelwert, der in Abb. 5b jedoch infolge zu geringen Auflösungsvermögens der Streukammer nicht erfaßt ist

Zusammenfassend kann man den geschilderten Sachverhalt wie folgt unter Bezugnahme auf frühere Untersuchungen formulieren:

Zu 1. Für kolloide Systeme relativ hoher Polydispersität ist die Kleinwinkelstreuung weiter nichts als die interferenzfreie Superposition der Reflexe $0,0,0$ der einzelnen Parakristallite¹⁴). Falls neben sehr schmalen nur bedeutend dickere Parakristallite vorkommen, ist das $J_{cr}-A_m$ -Verfahren im Weit- wie im Kleinwinkelgebiet interpretierbar.

Zu 2. Das von Hermans eingeführte $J_{cr}-A_m$ -Verfahren erfaßt nur die Streuintensität derjenigen Pole des Gitterfaktors, deren komplexe Lagekoordinate¹⁵) einen relativ zum realen Anteil kleinen Imaginärteil hat. Interpretiert man den nach diesem Verfahren berechneten x -Anteil als „An-

¹³) Hosemann, R., Z. Phys. 113, 751 (1939); 114, 133 (1939); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 535 (1940).

¹⁴) Hosemann, R., Kolloid-Z. 117, 13 (1950).

¹⁵) Hosemann, R., Z. Phys. 128, 1 (1950).

teil der kristallinen Phase“, so ist dieser Anteil um so kleiner als der wahre parakristalline Anteil (falls es einen solchen überhaupt gibt, siehe Ziff. 1), je stärker gestört die Parakristalle sind.

Zu 3. Ein verbessertes Auswerteverfahren wird beschrieben, das den wahren Anteil $1-x$ an amorpher Phase (falls es diesen überhaupt gibt) zu errechnen gestattet. Hierzu ist vor allem bei stärker gestörten Parakristalliten aber die Miterfassung der Kleinwinkelstreuung unerlässlich¹⁶⁾.

Das $J_{cr}-A_m$ -Verfahren in seiner jetzigen Form gibt daher nur den Anteil an kontinuierlicher und diskontinuierlicher Weitwinkelstreuung, wobei diese Maßzahlen zur Kennzeichnung der Stoffe wesentlich sein mögen, aber nur bedingte Rückschlüsse auf ihre Feinstruktur zulassen.

W. Kast (Krefeld). Zweifellos ist die neuartige Betrachtung vom Standpunkte der flüssigkeitsstatistischen Gitterstörungen aus geeignet, neue und vielversprechende Aspekte in die Angelegenheit hineinzubringen, und wir warten alle gespannt auf die ersten greifbaren Ergebnisse solchen Vorgehens (die z. T. in der nachträglich stark erweiterten Bemerkung Hosemanns schon gegeben wurden).

Trotzdem darf gesagt werden, daß die Hermanssche Methode wohl schematisiert, wenn sie die Interferenzen dem „kristallinen“ und den Untergrund dem „amorphen“ Anteil zuordnet, daß sie aber mangels besserer Möglichkeiten so arbeiten muß und zu Zahlen kommt, die zwar nicht unbedingt die richtigen Mengenverhältnisse wiedergeben, aber doch praktisch wichtige Kennzahlen darstellen, solange die Methode in derselben Hand nach streng derselben Art gehandhabt wird. Doch beweist andererseits, wie Herr Hosemann auch selbst sagt, die gut bestätigte Linearität zwischen den Hermansschen Maßzahlen J_{cr} und A_m , daß solche Korrekturen nicht sehr ins Gewicht fallen werden und zwar sowohl, was die Außerachtlassung der Kleinwinkelstreuung als auch die Nichtberücksichtigung der Interferenzen außerhalb 40° betrifft. Denn die Berechnung der Strukturfaktoren der innerhalb dieses Bereiches liegenden Reflexe der nativen Zellulose nach dem Kristallmodell von Meyer und Misch als auch der der wiederausgefällten Zellulose nach dem Modell von Andreß (unter Einführung des von Meyer und Misch benutzten Molekülmodells) führt in beiden Fällen auf die gleiche Summe der Strukturfaktoren.

Die Trennung kristallin/amorph ist also wirklich da, besser als man vielleicht erwartet.

(Nochmaliger Hinweis auf Steuers Rückextrapolation für Rekristallisationswärme siehe S. 16).

R. Hosemann (Treysa). Zweifellos ist die Maßzahl des kristallinen Anteils ein erster wichtiger Parameter eines kolloiden Stoffes. Selbst wenn sich viele physiko-chemischen Eigenschaften durch diese eine Maßzahl gut erklären lassen, gibt es sicher aber noch eine zweite, vielleicht nicht unwesentlichere Maßzahl, die etwa der Polydispersität des Stoffes Rechnung trägt. Während die erstere der mittleren statistischen Ausdehnung der parakristallinen Bereiche entsprechen mag, bezeichnet die letztere die mittlere statistische Schwankung dieser Ausdehnung. Derartige statistische Auswertungen wurden von mir bereits vor 10 Jah-

ren an verschiedenen Zellosederivaten durchgeführt¹⁷⁾. Dasselbe Auswerteverfahren der Kleinwinkelstreuung wurde von Shull-Roess-Elkins¹⁸⁾ und Fankuchen-Jellinek¹⁹⁾ auf Metalloxydgel und von Guinier-Brusset-Devaux²⁰⁾, z. T. auch von Warren²¹⁾ auf amorphe Kohle angewandt. Dabei wurde neben dieser statistischen Schwankung z. T. mit beachtlicher Präzision auch der gesamte Verlauf der Häufigkeitskurven gewonnen. Gerade bei Zellulose sind diese besonders verschmiert und weisen auf eine Polydispersität hin, wie sie in diesem Maße noch bei keinem anderen Stoffe gefunden wurde.

O. Kratky (Graz). Von den Grenzen eines Kristalliten aus sind bei Zellulose wohl alle Übergangszustände denkbar. Interessant wäre es aber gerade, über die Lagerung in den statistischen Knäuelbereichen und deren Größe genaueres zu wissen. Sicher aber ist: in der Zellulose gibt es Bereiche mit Fernordnung.

R. Hosemann (Treysa). Ich stimme ganz mit Herrn Kratky darin überein, daß als „amorphe Bereiche“ auch gewisse Außenbezirke der Parakristalle in Frage kommen können (vgl. z. B. ultrafibrilläre Feinstruktur nach Staudinger-Mie-John-Signer-Hengstenberg²²⁾ oder nach Sauter²³⁾ oder Gerngross-Hermann-Abitz²⁴⁾). Man muß sich aber auch hier hüten, das Röntgendiagramm allzu naiv nach klassischem Aspekt lesen zu wollen. Erzeugt schon, wie oben erwähnt, ein homogener Parakristall ohne gestörte Korngrenzen im Röntgendiagramm einen reflexlosen Streubereich $B_{5,r}$ und täuscht damit eine im physikalischen Raum gar nicht vorhandene amorphe Phase vor, so braucht die im physikalischen Raum wirklich vorhandene amorphe Phase durchaus nicht räumlich von der „kristallinen“ Phase getrennt zu sein. Die experimentellen Untersuchungen von Bear²⁵⁾ an verschiedenen präpariertem Kollagen lassen sich m. E. zwanglos am besten so erklären, daß innerhalb der Makrozellen des Makrogitters dieser Eiweißkörper „amorphe Bereiche“ vorkommen.²⁶⁾ Diese sind nun wieder nicht in nativer Weise als wirklich amorph, sondern nur als stärker statistisch gestört aufzufassen. Bei der Zellulose wird man mit großer Wahrscheinlichkeit alle diese Varianten eines amorphen Be-

¹⁷⁾ Hosemann, R., Z. Phys. **113**, 151 (1939); **114**, 133 (1939); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 535 (1940).

¹⁸⁾ Elkin, P. B., C. G. Shull, L. C. Roess, Ind. Eng. Chem. **37**, 327 (1945).

¹⁹⁾ Jellinek, M. H., E. Salomon, J. Fankuchen, Ind. Eng. Chem. **18**, 172 (1946).

²⁰⁾ Guinier, A., H. Brusset, J. Devaux, Compt. Rend. **216**, 152 (1943).

²¹⁾ Warren, E., I. Biscoe, J. Appl. Phys. **13**, 364 (1942).

²²⁾ Staudinger, H., H. John, R. Signer, G. Mie, J. Hengstenberg, Z. Phys. Chem. A. **126**, 425 (1927).

²³⁾ Sauter, E., Z. Phys. Chem. B. **21**, 161, 186 (1933).

²⁴⁾ Gerngross, O., K. Hermann, W. Abitz, Z. Phys. Chem. B. **10**, 371 (1930).

²⁵⁾ Bear, R. S., J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1297 (1944).

²⁶⁾ Hosemann, R., Erg. d. exakt. Nat. Wiss. **24** (1950).

¹⁶⁾ Hosemann, R., Z. Phys. **127**, 16 (1950).

reiches zu erwarten haben, also neben räumlich getrennten „amorphen Phasen“ Störungen an den Korngrenzen, insbesondere als ultrafibrilläre Störung an den Stellen, wo die Hauptvalenzketten den Parakristall verlassen, und schließlich die stärker gestörten Bereiche innerhalb der „Mizellen“.

A. Keller (Manchester). Im Zusammenhang von Kristallinitätsbestimmungen mit Dichtemessungen muß betont werden, daß die Dichte mit dem allgemein benutzten Schwebeverfahren nicht immer eindeutig bestimmt werden kann. In Polymerisaten gibt es immer Hohlräume, deren Größe von molekularen Dimensionen bis zu makroskopischen Dimensionen reichen kann. Dies geht auch von Wakehams Messungen hervor. Dichte von Zellulose und -Derivaten wurden in verschiedenen Flüssigkeiten mit dem Schwebeverfahren gemessen. Je nach der Flüssigkeit wurden verschiedene Resultate erhalten. Es wurde auch ein Quecksilber-Druckdilatometer benutzt, und die Dichte der Substanz wurde im Quecksilber gemessen, wobei der Druck des Quecksilbers geändert wird. Die so bestimmten Dichten ändern sich mit der Größe des angewandten Druckes. Dieses weist auf Hohlräume von verschiedener Größe hin. Wenn die zur Dichtebestimmung benutzte Faser in kleinere Stücke geschnitten wird, so steigt die Dichte an, was auf Eröffnen der inneren Hohlräume deutet.

Weiterhin muß noch etwas zu der Methode von Hermans gesagt werden. Hermans nimmt an, daß die Intensitätsverteilung im amorphen Untergrund in den Röntgenaufnahmen immer konstant bleibt, auch wenn das Verhältnis kristallin-amorph sich in der Größe ändert. Ein Blick auf die Intensitätsverteilungskurve für Polyäthylen im Manuskript von Hermans beweist, daß dies dort nicht der Fall ist. Es scheint, als ob die Intensitätsverteilung des amorphen Untergrundes sich mit der Menge des kristallinen Anteils ändert. Wie kann trotzdem die Größe des kristallinen Anteils ausgerechnet werden, wenn die grundsätzliche Annahme über die Konstanz der Intensitätsverteilung des amorphen Anteils nicht zutrifft?

O Kratky (Graz). Die Polyäthylenwerte will Hermans selbst noch nicht als endgültig betrachten.

W. Brenschede (Leverkusen). Die gegensätzlichen Auffassungen über die Grenze zwischen kristallin und amorph treten vielleicht nicht so scharf hervor, wenn man Zellulose auf der einen Seite und alle synthetischen linearen Hochpolymeren auf der anderen Seite für sich betrachtet. Während Zellulose uns stets mit einem fast konstanten kristallinen Anteil erscheint, der auf keine Weise mehr nennenswert geändert werden kann, kann man die synthetischen Produkte durch schroffes Abschrecken aus dem geschmolzenen oder Lösungszustand in stark amorphem Zustand erhalten, der wiederum durch Tempern oder durch Behandeln mit geeigneten Quellungsmitteln fast beliebig weit dem kristallinen Zustand genähert werden kann. In der von Herrn Kast vorgeschlagenen Ordnungsskala kristallin-amorph würde Zellulose nur die beiden äußeren Extremzustände besetzen, während die synthetischen Produkte durch eine starke Besetzung der mesomorphen Mitte gekennzeichnet sind. Diese mesomorphen Zustände sind jedoch durch Tempern und dgl. verbesserungsfähig, während die amorphen Bereiche der Zellulose niemals mehr in den kristallinen Zustand über-

gehen können. Für die Untersuchung der Grenze zwischen kristallin und amorph ist daher die Zellulose das denkbar ungeeigneteste Material und stellt einen Sonderfall unter den kristallisationsfähigen Hochpolymeren dar.

W. Kast (Krefeld). Es vereinfacht die Verhältnisse bei Zellulose zweifellos sehr, daß der „kristalline Anteil“ durch keine Eingriffe (außer Zermahlen) geändert werden, und es spricht wieder für die Wohlbestimmtheit ihres mizellaren Systemes, daß die Verstreckung keine andere Wirkung als die seiner Deformation hat. Bei den Polyamiden dagegen werden die gittermäßig geordneten Gebiete durch eine Verstreckung unter Umständen erst gebildet, unter anderen Umständen auch zerstört. Auch Temperatureffekte treten hier in viel größerem Maße auf als bei Zellulose.

W. Meskat (Dormagen). Daß verschiedenste Zellulosearten fast die gleiche Zahlen bieten, spricht doch vielleicht etwas gegen die Methode. Ob nicht doch ein subjektiver Fehler bei Bestimmung des amorphen Untergrundes mittels des Buckels noch vorliegt?

A. Sippel (Freiburg). Selbst, wenn die von Hermans ermittelten Prozentsätze des kristallinen Anteils dem absoluten Betrage nach noch korrekturbedürftig sein sollten, so sind doch die Relativzahlen heute schon für die industrielle Forschung von hohem Wert. Jede Erhöhung des kristallinen Anteils über 40% hinaus läßt sich auf ganz bestimmte besondere Eingriffe in den Feinbau der Kunstfaser zurückführen.

J. Hengstenberg (Ludwigshafen). Bei Zellulose und Zellulosederivaten ist die Unterscheidung eines amorphen und kristallinen Anteils nicht immer möglich. Es gibt hier sowohl Strukturen, die sich als dreidimensionale Gitter mit geringen Störungen beschreiben lassen, als auch solche, deren Röntgendiagramm (verschmierte Schichtlinien) sich durch die Annahme eines eindimensionalen Kettengitters erklären läßt (Knechtsche Verbindung). Bei kristallisierenden synthetischen Hochmolekularen lassen sich jedoch bisweilen mit physikalischen Mitteln die kristallinen und amorphen Bereiche nebeneinander nachweisen (Röntgenuntersuchungen an Polyamid von Herbst). Außerdem gibt es Substanzen wie Polyoxymethylen²⁷⁾, die zu den Hochmolekularen gerechnet werden müssen, die unter bestimmten Bedingungen vollständig kristallisieren, und deren Röntgendiagramm nicht den von Hosemann als charakteristisch für die hochmolekularen Substanzen bezeichneten starken Abfall der Intensität bei größeren Ablenkungswinkeln zeigt.

In den meisten praktischen Fällen ist für kristallisierende hochmolekulare Stoffe die Angabe des kristallinen Anteils der Beschreibung durch einen mittleren Ordnungszustand vorzuziehen.

W. Kast (Krefeld). In gewissem Sinne kann, wie vorhin schon angedeutet wurde, die Höhe des „kristallinen“ Anteils als Maß für den mittleren Ordnungszustand eines mizellaren Systems angesehen werden. In einer Flüssigkeit (z. B. CCl_4) kommen ihrer Nahordnung entsprechend auf Entfernungen von wenigen Atomabständen Überschreitungen und Unterschreitungen der makroskopischen

²⁷⁾ Hengstenberg, J., Ann. Phys. 84, 245 (1927).

Dichte vor, und entsprechend fluktuiert die experimentelle Röntgenstreuokurve um die theoretische Kurve der Summe der Atomstreuungen. Im Falle eines mizellaren Systems sind diese von den Nahordnungsgebieten herrührenden Fluktuationen um die klassische Kurve sicher breit und flach. Daneben gibt es aber Fernordnungsgebiete, deren Dichte durchweg über der durchschnittlichen Dichte der „amorphen“ Gebiete liegt, und deren Röntgenstreuokurve durchweg oberhalb der klassischen Streukurve als Untergrund verläuft. Diese Gebiete werden als „kristallin“ bezeichnet, und es wäre schön, wenn man die klassische Streukurve als Bezugslinie in das Streudiagramm einzeichnen könnte. Leider scheitert das aber daran, daß die Streuintensität unter den von Hosemann aufgezeigten Auswirkungen der Gitterstörungen gerade bei großen Winkeln, bei denen man bei Flüssigkeitsstrukturen den Anschluß an die klassische Streukurve erhalten kann, erheblich über dieser Kurve liegen bleibt.

E. Steurer (Kelheim). Die in der Literatur angegebenen Daten für die Dichte von nativer und von Hydratzellulose weisen z. T. so große Unterschiede auf ($d = 1,4-1,6$), daß man in der Diskussion von einem „Dichtespektrum“ für Zellulose gesprochen hat. Die Schwankungen in den Meßergebnissen haben verschiedene Autoren zu dem Schluß veranlaßt, daß Dichtebestimmungen an Zellulose nur wenig zur Untersuchung des Faseraufbaues beitragen können. Lauer u. a. meinen, daß die Angabe der Dichte bei Zellulosefasern und ähnlich gebauten Körpern einen physikalischen Sinn nur für das System Körper/Medium habe und erläutern dies an Messungen von Baumwolle- und Viskosefasern in Wasser, Alkohol, Toluol, Paraffin usw. Wir möchten entgegen diesen Auffassungen in Übereinstimmung mit P. H. Hermans annehmen, daß Präzisionsmessungen der Dichte bei Zellulosefasern mit geeigneten Meßmedien quantitative Aussagen über den Ordnungsgrad verschiedener Zellulosepräparate zulassen. Voraussetzung für derartige Messungen ist zunächst, daß das umgebende Meßmedium nicht unter Quellung in den festen Körper eintritt, eine Bedingung, die bei Zellulose z. B. für Wasser, Säuren, Laugen und einige Alkohole nicht erfüllt ist. Ferner muß die Meßflüssigkeit Poren, die molekulare Dimensionen übersteigen, ausfüllen; dies ist bei Flüssigkeiten wie z. B. Paraffin oder Amylalkohol nicht der Fall. Die Zahl der für exakte Dichtemessungen geeigneten Flüssigkeiten ist daher bei Zellulose eng begrenzt; Hexan, Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff erscheinen am geeignetsten.

Steurer und Katheder^{27a)} haben die Dichten von ungemahlenen, in der Schwingmühle gemahlenen und von rekristallisierten Zellulosen gemessen und kommen zu dem Ergebnis, daß man die Dichte von Zellulose durch mechanische Verformung in weitem Bereich variieren kann. Die Dichte von Zellulose vermindert sich beim Mahlen von 1,558 bei Baumwolle und 1,521 bei Hydratzellulose auf etwa 1,509 und steigt nach dem Benetzen der gemahlenen Präparate mit Wasser auf 1,520-1,536. Aus diesen Werten ergeben sich unter Zugrundelegung der Dichte von kristalliner und amorpher Zellulose quantitative Angaben über den Ordnungszustand der Präparate; der prozentuale An-

teil an kristallinen Bereichen beträgt danach bei Baumwolle 71%, bei Zellulose 35%, bei gemahlener Zellulose 22-24% und bei rekristallisierter Zellulose 33-49%.

Nach Wakeham scheinen auch Dichtebestimmungen an Zellulose mit Quecksilber bei höheren Drucken (700 atm) möglich zu sein; die aus den Wakeham'schen Daten abgeleiteten Dichtewerte betragen bei Hydratzellulose 1,522 und bei Baumwolle 1,556 und stimmen damit sehr gut mit den nach der Schwebemethode in Tetrachlorkohlenstoff ermittelten Werten überein.

L. Hock (Marburg) (mit 1 Abb.). Als ich mich vor mehr als 25 Jahren mit der molekularen Ordnung im gedehnten Naturkautschuk beschäftigte, entwickelte ich die Anschauung, in Analogie zur Wirkung der van der Waals'schen Kräfte bei realen Gasen und zur Schwarmbildung in den kristallinen Flüssigkeiten, daß die mit der Streckung der Ketten verknüpfte Verdichtung zum Wirksamwerden dieser Nahkräfte führe, wobei die beim Gough-Joule-Effekt freiwerdende Wärme als deren Äquivalent in Erscheinung tritt. Kalorimetrische Messungen ergaben, daß die Wärmemenge proportional der Dehnung des Kautschuks ansteigt, genau so wie die von Hauser und Mark festgestellte Intensität der dabei auftretenden Röntgeninterferenzen. Was wir demnach gemeinhin als kristalline Bereiche bezeichnen, sind Gebiete in diesem Fadensystem, in denen eine entsprechend nahe Berührung von Ketten längs der Dehnungsrichtung zustande kommt, wie sie sich aus dem von Herrn Kratky mehrfach an die Tafel gezeichneten Schema ergibt. Im oberen Teile (nur dem Schema zuliebe vom unteren abgesondert) erkennen wir den kristallinen Bereich mit aneinander gelagerten Fäden, im unteren den sogenannten amorphen Bereich, in dem durch Blockierungen u. dgl. die Fäden nicht dicht genug nebeneinander zu liegen kommen. Gedehter und in flüssiger Luft gefrorener Kautschuk wird durch Hammerschläge in ein Faserbündel aufgespalten unter Auftrennung dieser van der Waals'schen Bindungen, während ungedehnter dabei in unregelmäßige Scherben zerbricht²⁸⁾. — Übersteigt bei Erwärmung des gedehnt-gefrorenen Naturkautschuks die thermische Energie der Molekularbewegung die Energie dieser van der Waals'schen Kräfte, so beobachten wir das

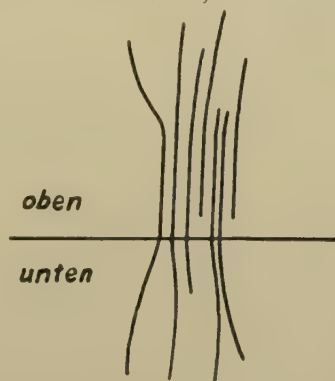


Abb. 7 Schema der Lagerung von Fadenmolekülen; oben: „kristallin“, unten: „amorph“

²⁸⁾ Hock, L., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 31, 404 (1925); ferner, mit S. Bostroem, eingehender in Memmler, Hdb. d. Kautschukwiss. 461 ff. (Leipzig 1930).

^{27a)} Steurer, E. und F. Katheder, Kolloid-Z. 114, 78 (1949).

sogenannte „Schmelzen“ des Kautschuks, unter dem den Fäden wieder die Rückkehr in die wahrscheinlichste Lage möglich wird. — Hier läßt sich also Entstehen und Vergehen sogenannter kristalliner Bereiche unmittelbar nach kristallphysikalischen, röntgenographischen und kalorimetrischen Verfahren nebeneinander verfolgen, weshalb der Kautschuk sowohl als Modell für ungeordnete wie für weitgehend reversibel geordnete Strukturen in Hochmolekularen Stoffen dienen kann.

E. Jenckel (Aachen). Die Schmelzwärme des Polyurethans läßt sich nach hinreichend langem Tempern bei 170°, also unter dem eben beginnenden Schmelzen bis auf 70 cal/g bringen. Diesen hohen Betrag erreicht meines Wissens kein anderer organischer Stoff. Daher muß ein solches Urethan zu fast 100% kristallisiert sein²⁹⁾.

Bei Zellulose kann man die Kristalle nicht zum Schmelzen bringen, weil der Schmelzpunkt zu hoch liegt und schon vorher chemische Zersetzung eintritt. Das liegt vermutlich an den sehr festen zwischenmolekularen Bindungen. Man kann daher auch nicht eine annähernd 100 proz. Kristallisation erreichen, wie überhaupt die Zellulose das denkbar schlechteste Beispiel zur grundsätzlichen Aufklärung des Schmelzens und Kristallisierens der Hochmolekularen darstellt.

R. Hosemann (Treysa). Das Wesentliche, in dem sich viele Hochmolekulare von anderen Stoffen unterscheiden, ist neben ihrer besonderen Molekülgestalt zweifellos das, daß man zu ihrer quantitativen Beschreibung mit einer mittleren Größe der Parakristalle und einem mittleren Abstand von Gitterbausteinen innerhalb dieser Baugitter nicht mehr auskommt, sondern auch die statistischen Schwankungen dieser Größen, besser noch: die Form der einzelnen extra- und intrazellulären Statistiken in Rechnung zu setzen hat, wie dies beispielsweise von G. V. Schulz beim Studium der gelösten Hochmolekularen für den Polymerisationsgrad systematisch und erfolgreich durchgeführt wurde. Gewiß kann man irgendeinen Netzebenenabstand auf 1 Promille genau bestimmen. Doch ist dies eben nur ein statistischer Mittelwert, und die Größe und Form der Elementarzellen schwankt statistisch in mannigfacher Weise. Dieser Mittelwert, ebenso wie der „kristalline Anteil“, mag bei allen Zellulosearten etwa gleichgroß sein. Aus dem Röntgendiagramm aber erkennt man eindeutig, daß die statistischen Schwankungen um diesen Mittelwert von Stoff zu Stoff recht verschieden sind und damit variable technologische Eigenschaften offenlassen (zur Bemerkung von Herrn Meskat). Man hat lange nicht glauben wollen, daß ein Strichgitter, in dem statistisch gemischt zwei verschiedene Strichabstände vorkommen, doch u. U. nur einen Bragg'schen Glanzwinkel aufweisen kann. Die Reflexe 1. Ordnung derartiger Gitter können durchaus „kristallin“ sein³⁰⁾. Man wird es eines Tages wohl auch erklären können, daß polydisperse kolloide Systeme einen auf $\pm 1^\circ \text{C}$ genau feststellbaren Schmelzpunkt haben (zur Bemerkung von Herrn Jenckel). Weit interessanter ist in vielen Fällen aber auch das Studium des Einflusses der Statistik auf das physikalische Erscheinungsbild.

Die Röntgenmethode bietet im Gegensatz zum Elektronenmikroskop den unvergleichlichen Vor-

teil, die Fouriertransformierte dieser Statistiken aus dem Streudiagramm errechnen zu können³¹⁾³²⁾. Es scheint wohl an der Zeit zu sein, der statistischen Betrachtungsweise heute den ihr gebührenden Platz einzuräumen.

Auch das von Meyer-Misch ausgearbeitete Zellulosemodell krankt wie seine Vorgänger daran, den Parameter der statistischen Gitterschwankung nicht zu enthalten. Der Reflex 006 wird z. B. in natura nicht gefunden. Man kann aber zeigen, daß sich das experimentell gewonnene Röntgendiagramm quantitativ erklären läßt, wenn diese Gitterschwankung in gewissen Gitterrichtungen Werte bis zu 15% und mehr annimmt³³⁾.

W. Kast (Krefeld). Das Kristallmodell von Meyer und Misch stellt natürlich den Idealfall des ungestörten Gitters dar.

Bei dieser Gelegenheit sollte übrigens erneut nach den von Schiebold schon 1944 angekündigten neuen Kristallmodellen für beide Zellulosemodifikationen gefragt und zum Ausdruck gebracht werden, wie sehr alle auf diesem Gebiete Arbeitenden auf die Veröffentlichung dieser wichtigen und mühevollen Arbeiten von Schiebold warten.

Schlußwort [W. Kast (Krefeld)]

Ich will versuchen, das Ergebnis dieser Diskussion kurz zusammenzufassen.

Es besteht Übereinstimmung darüber, daß die Methode von Hermans einen bedeutenden Fortschritt darstellt, indem sie einen neuen wichtigen Parameter zur Charakterisierung der Fasertextur liefert.

Bedenken bestehen aber dagegen, den einen durch die Fläche unter den Interferenzen gegebenen Anteil als „kristallin“ und den anderen, der durch die Höhe des Maximums des diffusen Streuuntergrundes gemessen wird, als „amorph“ zu bezeichnen. Die allgemeine Auffassung geht vielmehr dahin, daß die Fasertextur alle möglichen Ordnungszustände enthält, die zwischen diesen beiden Extremen liegen. Demgegenüber schematisiert die Röntgenmethode, die nur zwischen Interferenzen und Untergrund unterscheiden kann, zweifellos erheblich.

Es ist aber ein weiteres Verdienst der Hermans'schen Arbeit, das allgemeine Interesse auf diese Einzelheiten der Fasertextur gelenkt zu haben; dafür ist der Umfang, den diese Diskussion angenommen hat, der beste Beweis. Zugleich zeigte sich auch, daß das Problem jetzt in einem Stadium angelangt ist, in dem die Physiker das Wort haben müssen. Und von ihrer Seite aus sind denn auch einige Ansätze zur Sprache gekommen, die als durchaus aussichtsreich erscheinen müssen, wie etwa die Beugungstheorie für Kristalle mit flüssigkeitsstatistischen Störungen und die theoretische Auswertung der Klein- und Kleinstwinkelstreuung oder die mit der Einführung der „Monomergitter-Bereiche“ und ihrer „Überordnung“ versuchte begriffliche Klärung.

³¹⁾ Hosemann, R., *Erg. exakt. Naturw.* 24 (1950).

³²⁾ Hosemann, R., *Z. Phys.* 128, 1 (1950); 128, 465 (1950).

³³⁾ Hosemann, R., *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 54, 23 (1950).

²⁹⁾ Jenckel, E. u. H. Wilsing, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 53, 4 (1949).

³⁰⁾ Hosemann, R., *Z. Phys.* 127, 16 (1950).

Von hier darf man wohl in erster Linie die erforderliche begriffliche und tatsächliche Klärung erwarten, wenn auch heute gerade hierin noch manche gegensätzlichen Auffassungen zutage traten. Doch auch das können wir positiv werten, indem wir uns als Zeugen der stürmischen Gärung neuartiger Ideen fühlen, die im Begriff sind, der Wissenschaft und der Technik ein in seiner Vielseitigkeit und Reichweite unerwartet reiches Gebiet zu erschließen.

A. S m e k a l (Graz) (nachträglich). Indem nunmehr insbesondere für Zellulose die räumlichen Verteilungs- und Orientierungs-Eigenschaften der Gitterordnungs-Bereiche festgelegt sind, erhebt sich die Frage, ob diese Monomereingitter-Bereiche noch weitere Struktureigenschaften beeinflussen. Wenn ein Kettenmolekül an mehreren Gitterordnungs-Gebieten teilhat, kann es über die äußersten Gebiete dieser Art mit freiem Ende hinausragen oder in solchen Gebieten endigen. Da freie Enden wegen ihrer besonderen Beweglichkeit kinetische Umordnungs- und Austausch-Vorgänge der monomeren Reste erleichtern, ist es denkbar, daß benachbarte freie Enden alsbald teils abgebaut, teils gegenseitig abgesättigt würden. Demnach scheint die Möglichkeit zu bestehen, daß bei gewissen Hochpolymeren durch ihre Monomereingitter-Bereiche Änderungen von Kettenlängen und Beseitigung von freien Kettenenden begünstigt würden, was z. B. am Fehlen freier Endgruppen erkennbar wäre.

P. H. H e r m a n s (Utrecht) (schriftlich eingereicht). Ich habe mich gefreut über den lehrreichen Inhalt der mir nachträglich von der Schriftleitung freundlichst zugänglich gemachten regen Diskussion zu meinem Referat.

Wäre es mir vergönnt gewesen, persönlich gegenwärtig zu sein, so hätte ich zur Kritik unserer Methode noch zwei weitere Gesichtspunkte betonen können:

1. Der Wahl der Trennungslinien zwischen „Untergrund“ und „kristallinen Reflexen“ haftet immer eine gewisse Willkür an.

2. Monochromatische Aufnahmen orientierter Fasern zeigen, daß der „Untergrund“ so, wie wir ihn wählen, nicht isotrop ist, sondern eine (wenn auch nicht stark ausgeprägte) Abhängigkeit vom Azimuth zeigt³⁴). Er ist im Äquator etwas höher als im Meridian.

Bei unseren Aufnahmen an absichtlich isotrop gemachten Faserpröpfchen wird dieser Effekt verwischt. Als A_m -Wert geht dann ein Mittelwert des anisotropen Untergrundes ein, dessen physikalische Bedeutung gar nicht klar ist. (Doch ist dieser Mittelwert nur wenig größer als der Wert im Meridian der orientierten Aufnahme, so daß die Vernachlässigung der Anisotropie des Untergrundes verhältnismäßig unwesentlich für das Endergebnis der Auswertung ist.)

Unsere röntgenographische Methode will (und kann) nichts anderes geben als eine Information über die bisher fast ganz unerforscht gebliebenen quantitativen Verhältnisse im Streubild der Fasern, die mit den Ordnungszuständen in denselben in engstem Zusammenhang stehen müssen. Daß die

³⁴) Schon erwähnt bei W. Kast u. L. Flaschner, Kolloid-Z. 111, 6 (1948), von uns bestätigt und neuerdings von C. H. McGillavry (Rec. Trav. Chim. 69, 509 (1950) auch für Polyvinylalkohol gefunden.

Ergebnisse in diesem Sinne einen Wert haben und Beachtung verdienen, wird (wie auch aus der Diskussion hervorgeht) wohl niemand bezweifeln.

Daß unser Vorschlag, die Ergebnisse im Sinne einer Bestimmung des kristallinen Anteiles zu interpretieren, bloß eine erste Annäherung bezweckt, geht schon daraus hervor, daß wir die gedankliche Aufteilung der Fasersubstanz in einen kristallinen und einen nichtkristallinen Anteil mangels scharfer Definition dieser Begriffe an sich schon nachdrücklich als eine Annäherung bezeichnet haben.

Doch weiß ein jeder, der sich mit den Hochpolymeren beschäftigt, daß man ohne diese Begriffe weder theoretisch noch praktisch auskommt. Wer die Verhältnisse bei dem Kautschuk genau studiert und die im Referat zitierten Arbeiten von Arlmann und Goppel gelesen hat, weiß auch, wie weit man wenigstens in diesem Falle mit dem schlichten Unterschied „kristallin — nicht kristallin“ kommt.

Jede bewußte Verschärfung dieser Begriffe (im Falle der Zellulose vielleicht besonders erwünscht) dürfte willkommen sein, ebenso jede Erweiterung verantwortbarer physikalischer Grundlagen zu einer besseren Interpretation der experimentellen Röntgenergebnisse, wie sie z. B. von Herrn Hosemann in Aussicht gestellt werden (dessen Arbeiten wir immer sehr begrüßt und mit — bisher unveröffentlichtem — experimentellem Material möglichst zu fördern versucht haben).

Mit Herrn Hess sind wir der Meinung, daß die Bezeichnung „nicht-kristallin“ als Gegensatz zu „kristallin“ den Vorzug verdient über etwa „amorph“. Wenn in diesem Zusammenhang von „amorph“ die Rede ist, soll natürlich „röntgenamorph“ gemeint sein. Die Herren Meyer und van der Wijk brauchen dann auch nicht mehr darauf hinzuweisen, daß nach ihnen „amorph“ immer verkoppelt sei mit isotrop.

Ein bei geeigneter Temperatur gedehnter Kautschukfaden kann stark orientiert (stark doppelbrechend) und doch völlig röntgenamorph sein. Durch Warten bzw. durch relativ geringfügige Zustandsänderungen (etwas weiteres Dehnen, Temperaturerniedrigung) kann dann bisweilen eine Kristallisation eintreten, die sich nicht nur röntgenographisch, sondern auch in sehr deutlichen Änderungen von Doppelbrechung, Dichte, Wärmehalt und anderen physikalischen Eigenschaften (nicht zum wenigsten auch mechanisch) deutlich bemerkbar macht. Zwischen einem Zustand hoher Parallelordnung im nicht-kristallinen Gebiet und dem kristallisierten Zustand besteht offenbar noch ein physikalisch ganz erheblicher Unterschied.

Das Schicksal eines neuen Kunststoffes kann bisweilen dadurch bestimmt sein, ob er unter gewissen Bedingungen in diesem Sinne kristallisiert oder nicht-kristallisiert, und es war in erster Linie in diesem Sinne, daß uns der „Kristallisationsgrad“ eines hochpolymeren Stoffes interessierte.

Daß man dabei zunächst einmal zu Röntgenaufnahmen als Untersuchungsmethode greift, scheint uns selbstverständlich und ebenfalls, daß man sich endlich einmal anstrengt, die Röntgenmethode auch quantitativ zu gestalten. Daß die theoretischen Grundlagen zu einer eindeutigen und völlig exakten Interpretation solcher Messungen noch nicht vorliegen, sollte uns nicht davon abhalten, sie auszuführen und zunächst einmal mit einfachen Näherungsbegriffen versuchsweise zu deuten.

Ein Programm zur weiteren Entwicklung der Dinge ergibt sich mit folgenden Punkten:

1. Erweiterung quantitativer Röntgenaufnahmen an hochpolymerem Material in möglichst verschiedenen Ordnungszuständen.

2. Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer physikalischen Messungen am gleichen Material.

3. Verfeinerung der theoretischen Erfassung der Ordnungszustände in Hochpolymeren und weitere Entwicklung von deren Zusammenhang mit der Streuung von Röntgenstrahlen.

K. H. Meyer (Genf) (nach Einsicht der stattgefundenen Diskussion). Ich stelle mit Befriedigung fest, daß niemand die Ausdrucksweise von Herrn P. H. Hermans in dem Sinne verteidigt, daß man sie voll wörtlich nimmt. Dies kommt in dem Schlußwort von Herrn Kast und in der Bemerkung von Herrn P. H. Hermans selbst deutlich zum Ausdruck.

Es ist schade, daß der prinzipielle Unterschied in der Textur der nativen und der regenerierten

Zellulose nicht zum Ausdruck kam: erstere ein „Geflecht“ von streng individuellen Fibrillen von 250 Å Durchmesser laut elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Preston und Mühlthaler [wiedergegeben in Meyer-Mark, Makromolekulare Chemie, S. 380 u. 379 (Leipzig 1950)], letztere Fibrillen von variablem Durchmesser mit vielen Anastomosen.

F. H. Müller (Marburg) (nachträglich): Diese sogenannte „native Struktur“ sollte im ursprünglichen Programm sowohl für Zellulose als für Eiweiße in einem weiteren Referat behandelt werden, wurde aber, vor allem auch aus zeitlichen Gründen, dann abgesetzt. In bezug auf Zellulose hat ja gerade diese Frage technisch sehr starkes Interesse seit je gefunden [z. B. E. Franz, F. H. Müller und E. Schiebold, Kolloid-Z. **108**, 233 (1944); P. H. Hermans, Kolloid-Z. **108**, 177 (1944); K. Lauer, Kolloid-Z. **107**, 93 (1944)].

Aus dem Institut für Theoretische und Physikalische Chemie der Universität Graz

Größe und Form der kristallinen Bereiche in festen hochpolymeren Stoffen¹⁾

Von O. Kratky

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen 14. Mai 1950)

In diesem Referat wird die Zellulose als das bisher weitaus am besten untersuchte Beispiel stark in den Vordergrund gestellt. Hier, ebenso wie bei den Fasereiweißstoffen, haben wir zu unterscheiden zwischen nativen Produkten und jenen, welche nach einer zwischendurch erfolgten Auflösung regeneriert wurden. Im letzteren Fall vermögen wir uns allein schon auf Grund der heute gut bekannten Eigenschaften des einzelnen Fadenmoleküls ein zumindest qualitativ zutreffendes Bild von der übermolekularen Struktur zu machen, während bei den nativen Objekten noch ein durch die Steuerung des Wachstums bedingter histologischer Faktor hinzukommt, über dessen Wirken wir von vornherein nichts wissen. Hier kann nur die experimentelle Erforschung an den festen Stoffen selbst weiterführen.

I. Verwendung von Deformationsversuchen und das Studium von Wachstumsstrukturen zur qualitativen Formbestimmung

Nach den Vorstellungen vom mizellaren System, wie sie vor allem für Zellulose und ihre Derivate sowie für Gelatine²⁻⁷⁾ entwickelt wurden, aber wahrscheinlich auch für andere Fasereiweißstoffe zutreffen, sind die kristallinen und amorphen Bereiche mittels der durchgehenden Fadenmoleküle verhängt. Immerhin haben die kristallinen Bereiche eine gewisse Individualität bewahrt⁸⁾,

die sie rein mechanisch aus der amorphen Umgebung heraushebt.

Sie sind formbeständig. Im Gegensatz dazu besitzen die amorphen Bereiche, insbesondere in den aus Lösungen regenerierten Faserstoffen zufolge ihres Aufbaues aus mehr oder weniger verknäuelten Molekülen eine gewisse Beweglichkeit, Streck- und Kontrahierbarkeit, welche es ihnen ermöglicht, sich einer äußeren Deformation durch entsprechende Formänderung — allenfalls auch Volumsänderung durch Ausquetschen oder Aufnahme von Quellungsflüssigkeit — anzupassen. In extremen Fällen werden wir uns also vereinfachend vorstellen können, daß die amorphen Bereiche ein deformierbares Kontinuum bilden, in welchem die kristallinen Bereiche eingebettet sind und demgemäß bei einer Streckung oder Walzung solche Bewegungen ausführen, wie ein in einem Kontinuum eingebetteter starrer Körper: es liegt dann eine „affine Raumverzerrung“ vor, und es ist vorgeschlagen worden, ein solches Verhalten bei der Deformation als den „Ersten Grenzfall“ zu bezeichnen⁴⁾. Wie die Durchrechnung ergibt, wird ein stäbchenförmiger Körper bei diesem Vorgang mit seiner Längsdimension in die Dehnungsrichtung hineingedreht. Das gleiche gilt für ein bändchenförmiges Teilchen, d. h. einen Körper, in welchem die Länge groß ist im Vergleich zur Breite und

diese wieder groß im Vergleich zur Dicke. Die Rechnung zeigt aber ferner, daß sich die von den beiden längeren Kanten begrenzte „Blättchenebene“ schneller in die Dehnungsrichtung dreht als die von der längsten und kürzesten Kante begrenzte „Seitenebene“⁽⁵⁾⁶⁾. Wir werden von einem „Blättchen-“ oder noch besser „Bändchen-Effekt“ sprechen.

Im Sinne dieser Betrachtung sind in einem mizellaren System, in welchem bei Dehnung die Ausbildung einer Faserstruktur erfolgt, langgestreckte kristalline Bereiche anzunehmen, wobei die Netzebenen, welche die Äquatorinterferenzen des Faserdiagramms ergeben, parallel zur Längsrichtung des Teilchens verlaufen. Man kann allen mizellaren Systemen ein derartiges Verhalten nachsagen und hat daraus seit jeher qualitativ auf eine langgestreckte Gestalt der kristallinen Bereiche geschlossen. Bei regenerierter Zellulose zeigten nun Deformationsversuche am isotropen „Hermansfaden“⁽⁷⁾, daß sich die innerste Äquatorinterferenz A_0 rascher orientiert als die nächste Interferenz A_3 ⁸⁾. Nach der bekannten Gitterstruktur stehen beide Ebenen etwa senkrecht aufeinander, so daß es berechtigt erscheint, eine Bändchenstruktur anzunehmen, wobei die Blättchenebene der Netzebene A_0 , die Seitenebene der Netzebene A_3 entspricht.

Nun hat allerdings P. H. Hermans⁸⁾ bei Lilienfeldseide und W. Kast⁹⁾ bei Kupferseide festgestellt, daß dort häufig der Blättcheneffekt fehlt, d.h. die Orientierung von A_0 und A_3 etwa gleich gut ist. Bei der Beurteilung solcher „Ausnahmen“ muß man bedenken, daß in diesen Fällen die Verstreckung des Fadens noch vor der Regeneration zu Zellulose erfolgt ist. Die Derivate der Zellulose hat man sich nun durch Substitution an den Hydroxylgruppen entstanden zu denken. Diese liegen aber in der Netzebene A_0 , d.h. der Blättchenebene, woraus wir erkennen, daß mit der Substitution eine Verdickung der Bändchen verbunden ist. Darauf dürfte jedenfalls zum Teil das Fehlen des Effektes zurückzuführen sein. Es ist natürlich möglich, daß auch im Zellulosezustand die Form der kristallinen Bereiche außerdem von den Herstellungsbedingungen abhängt und sich unter bestimmten Umständen auch hier die Form mehr einem quadratischen Stäbchen nähern kann. Abschließende Erkenntnisse liegen in dieser Richtung nicht vor.

Durch die Untersuchungen der Hermansschen Schule ist zwar sichergestellt, daß sich regenerierte Zellulose keineswegs immer nach dem ersten Grenzfall verhält⁹⁾. Nur im trockenen oder wenig gequollenen Zustand, wo die amorphen Fransenbereiche stärker gefaltet sind, kommt ihr „Kontinuumscharakter“ mehr zum Vorschein und

ist daher die Annäherung an den ersten Grenzfall eine weitgehende, während im stark gequollenen Zustand, wo die amorphen Bereiche mehr gestreckt sind, das System einem Netz vergleichbar wird. („Zweiter Grenzfall“⁴⁾ bzw. Fall des allgemeinen Netzes nach J. J. Hermans¹⁰⁾). Bisher war es aber nicht möglich, aus der Vorstellung eines Netzes den Blättcheneffekt in befriedigender Weise herzuleiten, und wenn schließlich das Netz durch die Trocknung kontinuierlich dem ersten Grenzfall der affinen Verzerrung nähergebracht werden kann, so erscheint es nach wie vor berechtigt, diesen Ansatz zur Erklärung des Bändcheneffektes auch in jenen Fällen zu benutzen, wo sicher erhebliche Abweichungen in der Richtung eines Netzmechanismus vorliegen. Umgekehrt wird man bei experimentell festgestellter rascherer Orientierung einer der paratropen Ebenen auf die blättchenförmige Ausbildung der kristallinen Bereiche nach dieser Ebene schließen dürfen.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die wertvollen Untersuchungen von W. A. Sisson¹¹⁾ über die Orientierungsvorgänge bei Dehnungen und Schrumpfungen verwiesen.

Nach Beobachtungen von R. Brill¹²⁾ tritt an künstlichen Polyamidfasern eine sehr verschieden rasche Orientierung zweier paratropen Ebenen auf, was auch hier auf eine ausgeprägte Blättchengestalt der kristallinen Bereiche schließen läßt.

Sehr viel länger als der eben besprochene Bändcheneffekt ist bekannt, daß verschiedene makromolekulare Systeme bei Dehnung und Walzung bzw. auch schon bei Walzung allein eine sogenannte „höhere Orientierung“ ergeben, d.h. eine Ausrichtung der kristallinen Bereiche nach zwei Richtungen. Schon rein gefühlsmäßig wird man aus einem solchen Verhalten ohne weiteres auf bändchenförmige kristalline Bereiche schließen. Man muß sich aber darüber klar sein, daß auch dieser Effekt nicht verständlich wäre, wenn sich die kristallinen Bereiche allzu wenig von ihrer Umgebung unterscheiden würden, d.h. wenn letztere nur einen wenig schlechter geordneten Zustand darstellten, der im übrigen in den völlig geordneten kontinuierlich übergeht. Eine gewisse Individualität der kristallinen Bereiche ist erforderlich¹³⁾. Sie wird in ihrer Formbeständigkeit bestehen und der Unfähigkeit, sich anders als durch Drehung einer Veränderung der äußeren Dimensionen des Präparates anzupassen.

Die Herstellung derartiger höherer Orientierungen ist vor allem an Kautschuk¹⁴⁾, nativer Zellulose¹⁵⁾, regenerierter Zellulose¹⁶⁾ Seidenfibroin¹⁷⁾, Keratin¹⁸⁾, Elastin und Kollagen¹⁹⁾ gelungen und stets als Beweis für die Blättchengestalt aufgefaßt worden. Jene Netzebene, welche sich in die Walzebene hineindreht, ist als Blättchenebene anzusehen.

Auch natürlich vorkommende höhere Orientierungen, wie sie z. B. in der Zellwand der Grünalge *Valonia Ventricosa*²⁰⁾, von *Chaetomorpha Linum*²¹⁾ und von Chitinzellen²²⁾, aber auch in Faserproteinen wie dem Keratin²³⁾, Kollagen und Elastin¹⁹⁾ vorkommen, sind als Hinweis auf die laminare Natur der geordneten Bereiche aufzufassen, wie insbesondere Nowotny und Zahn hervorgehoben haben. Im letzteren Fall ist nach Auffassung der genannten Forscher und im Sinne analoger Überlegungen von K. H. Meyer u. A. J. A. van der Wyk²⁴⁾ die Ausbildung laminarer Bereiche aus den Bindungsverhältnissen zu erklären. Die Polypeptidketten werden nach Nowotny und Zahn durch Wasserstoffbrücken zwischen den CO- und NH-Gruppen zu Rosten vereinigt, die in sich fester zusammenhalten als die Roste untereinander zufolge der Astbury'schen Seitenkettenbindung.

II. Qualitative Formbestimmung aus der Anisotropie der Kleinwinkelstreuung um den Primärstrahl

Ohne zunächst auf die Theorie der Kleinwinkelstreuung näher einzugehen, können wir rein qualitativ sicher sagen, daß sie, wie jede andere Beugungserscheinung, bei um so kleineren Winkeln liegt, je größer die Dimensionen der beugenden Teilchen sind und umgekehrt. Wenn wir uns daher stäbchenförmige parallel gelagerte Teilchen dem Röntgenstrahl ausgesetzt denken, wobei sämtliche Teilchendimensionen groß im Vergleich zur Wellenlänge sind und die Teilchen überdies in ihrer Größe schwanken, so wird man eine diffuse Schwärzung um den Durchstoßpunkt erhalten, die sich aber in der Querrichtung zu den Stäbchenachsen zu viel größeren Winkeln erstreckt als in der Längsrichtung. In dieser Form tritt die Kleinwinkelstreuung bei sämtlichen Faserstrukturen auf.

Sind die kristallinen Bereiche spiralig angeordnet, wie das bei vielen Zellulosefasern der Fall ist, so kann man aus der Richtung, in welcher die Kleinwinkelstreuung am meisten ausgedehnt ist, den Spiralwinkel ent-

nehmen, wie das in sehr eindrucksvoller Weise an Hand ausgezeichneter Diagramme Heyn²⁵⁾ gezeigt hat.

Durchleuchtet man in der Faserrichtung, so bekommt man einen rotationssymmetrischen Interferenzeffekt, da die Faserachse Rotationssymmetrie zeigt und daher auch alle Beugungsvorgänge rotationssymmetrisch erfolgen müssen.

Hat man nun Teilchen bändchenförmiger Gestalt, die mit zwei Achsen ausgerichtet sind, also „höhere Orientierung“ zeigen, so wird man auch bei Durchleuchtung in der Faserrichtung keinen rotationssymmetrischen Beugungseffekt erhalten, sondern seitliche Anisotropie. Eine solche Feststellung ist tatsächlich bei gewalzten höher orientierten Präparaten von Hydratzellulose gemacht worden²⁶⁾. Man mißt auf diese Weise den Unterschied zwischen Breite und Dicke der gittermäßig geordneten Bereiche, d. h. die Kleinwinkelstreuung wird sich in Richtung der kleineren Dimensionen, also der Dicke der Bändchen, zu größeren Winkeln erstrecken als in Richtung der größeren Dimension. Die aus den Deformationsversuchen erschlossene Mizellform der regenerierten Zellulose konnte so neuerlich bestätigt werden.

III. Quantitative Dimensionsbestimmungen mittels der Linienbreitenmethode

Nach der v. Laueschen²⁷⁾ Theorie kann aus der Winkelbreite einer Interferenz auf die Dimension der kristallinen Bereiche in Richtung normal zur betreffenden Netzebene geschlossen werden. Je größer diese Dimension ist, umso schärfer werden die Interferenzen, desto geringer also die „Verbreiterung“. Auf diesem Wege sind Hengstenberg und Mark²⁸⁾ zu dem Ergebnis gekommen, daß die kristallinen Bereiche der nativen Zellulose eine Dicke von etwa 60 Å und eine Länge von mindestens 600 Å aufweisen. Diese Arbeit ist sehr häufig falsch zitiert worden, was die Länge der kristallinen Bereiche betrifft. In der Originalarbeit ist ganz klar zum Ausdruck gebracht, daß mit den verwendeten Mitteln eine Verbreiterung der paratropen, die Mizelllänge messende Ebene (die Ebene, welche normal zur Längsrichtung der Mizelle, also normal zur Faserachse verläuft) nicht feststellbar ist. Daraus darf man schließen, daß die Länge 600 Å oder mehr betragen muß, denn von 600 Å aufwärts ist die zu erwartende Verbreiterung so gering, daß sie der Beobach-

tung entgehen muß. Es ist also für die Länge der kristallinen Bereiche nur eine Grenze nach unten gegeben, jedoch keine nach oben. Es ist ein Zufall, wenn bei elektronenmikroskopischen Beobachtungen eine Dimension der kristallinen Bereiche von gerade 600 Å festgestellt wurde.

Für Viskoseseide finden Hengstenberg und Mark eine Länge von 300 Å und eine Dicke von etwa 40 Å.

Zu wesentlich anderen Werten ist Carpenter²⁹⁾ bei Sulfit-Zellulose gekommen. Er findet eine Länge von mehr als 600 Å und eine Dicke von 13 bis 17 Å. Es läßt sich schwer entscheiden, ob diese Differenzen auf die Verschiedenheit der untersuchten Präparate zurückzuführen sind. Dazu liegen viel zu wenig saubere Linienbreitenmessungen an Faserstoffen vor. Die vielbeachteten Ergebnisse von Hengstenberg und Mark waren zweifellos ein sehr wertvoller Anfang, ein Hinweis, wie es gemacht werden soll. Doch wäre die Durchführung einer größeren systematischen Meßreihe an sehr verschiedenartigen Präparaten wünschenswert, bei der die verfeinerten Mittel, wie sie heute zur Verfügung stehen, zur Anwendung gelangen.

Bemerkenswert ist die Kritik, welche Hosemann³⁰⁾ an Untersuchungen dieser Art geübt hat. Er erhebt prinzipielle Einwände gegen die Anwendung der v. Laueschen Theorie zur Dimensionsbestimmung der kristallinen Bereiche mizellarer Systeme, da seiner Auffassung nach hier ein zu stark gestörtes Gitter mit flüssigkeitsähnlicher Struktur vorliegt. Nun ist der Einwand, daß ein Teil der Linienverbreiterung nicht auf die Kleinheit der Teilchen, sondern auf Abweichungen von der idealen Gitterstruktur zurückzuführen ist, bei Linienbreitenmessungen durchaus geläufig, und es ist üblich, eine ohne Berücksichtigung der Gitterstörungseffekte berechnete Teilchengröße als „untere Grenze“ zu bezeichnen; viele nämlich die Gitterstörung unter Beibehaltung der Teilchengröße weg, so würden die Linien noch schärfer und die dann errechnete Teilchendimension wäre noch größer. In seinen ersten Mitteilungen über diesen Gegenstand hat nun Hosemann³⁰⁾ aus Kleinwinkelmessungen an Zellulosederivaten Verteilungskurven der Teilchendimensionen berechnet und findet im Gegensatz zu dieser Erwartung im Mittel sehr viel dünnere Teilchen als Hengstenberg und Mark. Wie später besprochen werden soll, ist das

Hosemannsche Auswertungsverfahren auf feste Zellulose nicht anwendbar, so daß diese Diskrepanz nichts besagt. Es könnte aber immerhin die Auffassung Hosemanns, daß die Anwendung der v. Laueschen Theorie unzulässig sei, ernstlich zu erwägen sein. Nun hat Hosemann in dieser Richtung neuere Überlegungen angestellt³¹⁾, doch sind diese noch nicht so weit gediehen, als daß man durch ihre Anwendung auf vorliegende Messungen bereits Resultate errechnen könnte. Andererseits zeigen aber die Dickenbestimmungen der kristallinen Bereiche nach Hengstenberg und Mark eine so gute Übereinstimmung mit den Kleinwinkelmessungen des Referenten [wobei allerdings ein anderes Auswertungsverfahren zugrunde gelegt wurde²⁶⁾³²⁾³³⁾] und auch gerade mit den neuesten Ergebnissen elektronenmikroskopischer Untersuchung, so daß wir in ihnen doch eine durchaus brauchbare Näherung erblicken möchten. Selbstverständlich wird man die Weiterführung der Hosemannschen Betrachtungen mit besonderem Interesse verfolgen. Es ist keine Frage, daß die Entwicklung der nächsten Näherung, nämlich der Streufunktion von Gittern aller Störungsgrade, aus prinzipiellen, sowie praktischen Gründen von größter Wichtigkeit wäre.

IV. Quantitative Dimensionsbestimmungen aus der Kleinwinkelstreuung

Schon am Anfang der Theorie der Kleinwinkelstreuung steht die wichtige Frage: darf in einem festen mizellaren System die Beugung so berechnet werden, als würden die streuenden Teilchen interferenzmäßig nicht zusammenwirken, oder ist gerade die interferenzmäßige Wechselwirkung der den Beugungseffekt vor allem bestimmende Umstand? Während die Mehrzahl der Forscher, insbesondere Hosemann³⁰⁾, den ersten Standpunkt vertraten, stellte der Referent bei seiner Deutung der Phänomene die Wechselwirkung in den Vordergrund²⁶⁾³²⁾³³⁾. Da die Blättchennatur der kristallinen Bereiche bei Zellulose als erwiesen gelten konnte und nach dem Prinzip der Ordnung in kleinsten Bereichen³⁴⁾ anzunehmen war, daß die Blättchen in einigermaßen paralleler Lage angeordnet sind, ähnlich wie die Blätter eines Buches, lag es nahe, den Beugungseffekt eines solchen „Lamellenpaketes“ zu betrachten. Die erste überschlagsmäßige Berechnung ging dann davon aus, daß ein solches Paket einen Beugungs-

effekt in der Gegend des der mittleren Lamellendicke zugeordneten Bragg'schen Winkels ergeben müsse, wobei aber der „Flüssigkeitscharakter“ des Interferenzeffektes immer mit Nachdruck betont wurde. Hat man in der Nachbarschaft des ersten ein zweites Lamellenpaket, das durch einen unregelmäßigen Abstand getrennt ist, der die interferenzmäßige Wechselwirkung der beiden Pakete zerstört, so wird das zweite Paket unabhängig vom ersten einen ebensolchen Effekt geben. Bei kleineren Paketen werden allerdings die mittleren Dicken der Einzellamellen vom Gesamtmittel aller Lamellen des Präparates durchaus noch statistische Abweichungen zeigen können, so daß die von den einzelnen Paketen herrührenden flüssigkeitsähnlichen Interferenzen bei verschiedenen Winkeln liegen.

Uns interessiert nun, welcher Gesamtebeugungseffekt durch die Überlagerung von flüssigkeitsähnlichen Interferenzen zahlreicher Lamellenpakete zustande kommt. Jedes Lamellenpaket ist also durch seinen Mittelwert der Einzellamellendicke gekennzeichnet. Tragen wir gegen diesen Mittelwert D als Abszisse die zugehörige Häufigkeit H auf, (d. i. die Menge der Lamellenpakete, in welcher die betreffende Einzellamellendicke als Mittelwert realisiert ist), so erhalten wir eine Verteilungskurve, welche das gesamte System charakterisiert (Abb. 2b). Jeder einzelnen Ordinate, die ja einen Mittelwert der Lamellendicke in einer entsprechenden Zahl von ganzen Paketen darstellt, wird eine eigene flüssigkeitsähnliche Streukurve entsprechen, und es tritt nun das Problem auf, wie sich alle diese Wirkungen überlagern.

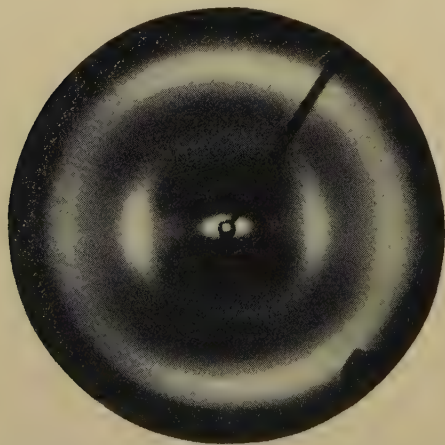


Abb. 1 Röntgendiagramm von höherorientierter Hydratzellulose bei Durchleuchtung in der Walzrichtung. Walzebene und Lage der Blättchenebenen, also Richtung der Breite: vertikal; Richtung der Dicke: horizontal

Für eine erste Abschätzung denken wir uns an Stelle einer flüssigkeitsartigen Streuung einen scharfen Reflex und fragen nach der unter dieser Voraussetzung Abb. 2b zuzuordnenden Streukurve, also dem Zusammenhang zwischen dem halben Ablenkungswinkel ϑ und der Interferenzintensität I . Abb. 2a möge diesen Zusammenhang darstellen. Wenn wir den ϑ -Werten dieser Figur (die wegen $\vartheta \ll 1$ zugleich den $\sin \vartheta$ -Werten entsprechen) die zugehörigen D -Werte beifügen, so erhalten wir wegen

$$\lambda = 2D \sin \vartheta$$

eine zu den ϑ -Werten reziproke D -Skala, wie das auch Abb. 2a andeutet. Wir können dann sagen, daß z. B. alle mittleren Lamellendicken zwischen 20 und 40 Å von Abb. 2b in den großen Winkelbereich hineinstreuen, der in Abb. 2a diesem Netzebenenintervall entspricht. Zu je größeren D -Werten in der Verteilungskurve 1b wir aber übergehen, um so enger werden sich die zugehörigen ϑ -Intervalle in Abb. 2a zusammendrängen, d. h. man versteht ohne weiteres, daß eine Streukurve entstehen kann, welche kein Maximum mehr zeigt, sondern in Richtung gegen den Durchstoßpunkt unbegrenzt ansteigt. Der quantitative Zusammenhang der beiden Kurven ist unter den gemachten vereinfachten Annahmen sehr leicht zu geben. Durch Differenziation der vereinfachten Bragg'schen Beziehung $\lambda = 2D \cdot \vartheta$ erhalten wir

$$0 = D \cdot d\vartheta + \vartheta \cdot dD$$

woraus folgt
$$\frac{dD}{d\vartheta} = -\frac{D}{\vartheta}$$

oder, indem wir aus der Bragg'schen Gleichung $D = \frac{\lambda}{2\vartheta}$ substituieren:

$$\frac{dD}{d\vartheta} \sim -\frac{1}{\vartheta^2}$$

Das Abstands-Intervall dD , welches einem bestimmten Winkel-Intervall $d\vartheta$ zuzuordnen ist, wächst also mit abnehmendem Ablenkungswinkel gemäß $\frac{1}{\vartheta^2}$. Wenn in einem Winkelintervall $d\vartheta$ eine gesamte abgebeugte Energie $I \cdot d\vartheta$ vorhanden ist, so werden wir diese auf die Wirkung einer Menge $H \cdot dD$ an Lamellenpaketen im entsprechenden Abstandsintervall dD zurückführen, d. h.

$$I \cdot d\vartheta \sim H \cdot dD$$

Ersatz von dD durch $\sim \frac{d\vartheta}{\vartheta^2}$ ergibt:

$$I \cdot d\vartheta \sim H \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta^2}$$

oder

$$I \cdot \vartheta^2 \sim H$$

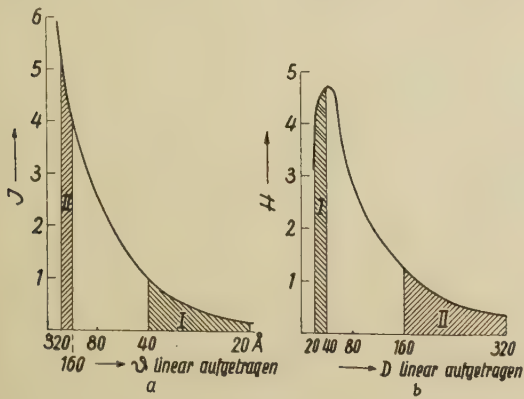


Abb. 2 Zusammenhang zwischen der Häufigkeitsverteilung H von „Netzebenenabständen“ D (b) und der zugehörigen Streuintensität I bei den verschiedenen Glanzwinkeln θ (a)

Wir müssen also die Intensitätskurve mit θ^2 durchmultiplizieren, um zu den Häufigkeitswerten bei den entsprechenden Winkeln zu gelangen. Soweit die vor bald 10 Jahren gegebene überschlagsmäßige Betrachtung.

G. Porod⁽³³⁾⁽³⁵⁾ hat nun den Streueffekt des Lamellenpaketes exakt berechnet, wobei sowohl für die Lamellendicke als auch die Zwischenräume eine statistische Schwankung angenommen wurde, und er kommt zu dem in Abb. 3 dargestellten Ergebnis. Man erhält — wohlgerneht für ein einzelnes Paket — tatsächlich ein sehr ausgeprägtes Maximum in der Gegend des der Lamellendicke zugeordneten Braggschen Winkels als Kleinwinkelstreuung, woraus wir die Berechtigung der obigen Abschätzung erkennen. Ferner tritt aber bei noch 3 bis 4 mal kleineren Winkeln eine gegen den Durchstoßpunkt stark ansteigende „Kleinstwinkelstreuung“ auf. Ihre Intensität relativ zur Kleinwinkelstreuung ist um so geringer, je größer das Paket ist, aus je mehr Lamellen es besteht. Die gesamte Abbeugung setzt sich danach aus dem Klein- und Kleinstwinkelleffekt zusammen und zwar in einem Intensitätsverhältnis, das sich mit wachsender Paketgröße zu Gunsten des Kleinwinkelleffektes verschiebt. Man könnte geneigt sein, die Kleinstwinkelstreuung als den Beugungseffekt des als Einzelteilchen aufgefaßten ganzen Paketes zu deuten. So einfach liegen aber die Dinge nicht; denn dann müßte auch die Lage der Kleinstwinkelstreuung von der Paketgröße abhängen, was nicht zutrifft. Natürlich liefern außerdem die ganzen Pakete weitere Interferenzeffekte, die aber bei noch kleineren Winkeln liegen und von uns außer Betracht gelassen wurden, weil sie derzeit experimentell noch nicht erfaßt sind.

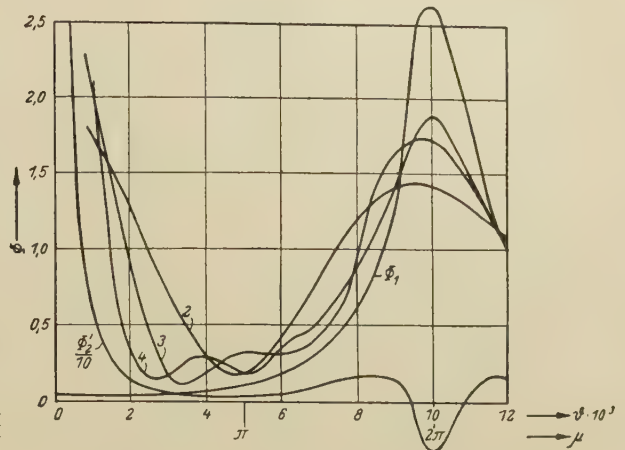


Abb. 3 Streukurven (ohne Formfaktoren) von Lamellenpaketen aus 2, 3, 4 und n Lamellen. Mittlerer Abstand der Mitten zweier benachbarter Lamellen $d_0 = 50 \text{ \AA}$. Φ_1 = Kleinwinkelstreuung Φ_2' = Kleinstwinkelstreuung. Relatives Hohlraumvolumen $\delta = 0.2$

Ausgerüstet mit den neuen exakteren Erkenntnissen der Porod'schen Rechnung wollen wir nun noch einmal die Kleinwinkelstreuung von regenerierter und nativer Zellulose vergleichend diskutieren.

Im Winkelbereich, welcher Abständen von 20 bis 200 Å entspricht, finden wir bei regenerierter Zellulose eine ziemlich intensive Streuung (Abb. 4, Kurve 1), die wir als Kleinwinkelstreuung im Sinne der Abb. 2a deuten. Die Multiplikation mit θ^2 ergibt eine Kurve mit einem Maximum bei etwa 40 Å (Abb. 4, Kurve 2) in vernünftiger Übereinstimmung mit der Linienbreitenmessung von Hengstenberg und Mark an Viskose-seide. Von einem sehr raschen Anstieg einer Kleinstwinkelstreuung ist im vermessenen Winkelbereich nichts zu merken, obwohl bei einem in der Gegend von 40 Å gelegenen Maximum der Häufigkeit von Mizeldicken die Kleinstwinkelstreuung in der Gegend um 150 Å einsetzen sollte. Dieses Fehlen eines deutlichen Kleinstwinkelleffektes bedeutet also, daß die Dimensionen der Lamellenpakete sehr groß sind. Das regellose mizellare System der regenerierten Zellulose läßt nun tatsächlich ohne weiteres verstehen, daß keine definierten Gruppen von Lamellen vorliegen, sondern die Anordnung nach dem Prinzip der „Ordnung in kleinsten Bereichen“ kontinuierlich weitergeht, wobei nur sehr selten so große Hohlräume zwischen benachbarten kristallinen Bereichen vorkommen, daß die interferenzmäßige Wechselwirkung unterbrochen ist.

Im Vergleich dazu zeigt die native Zellulose eine sehr viel schwächere Kleinwinkel-

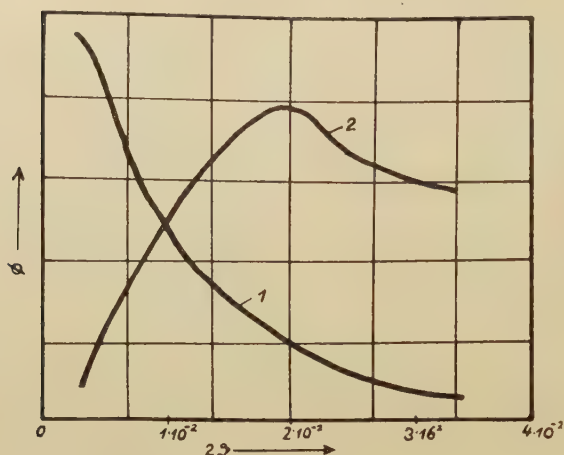


Abb. 4 Kleinwinkelstreuung von regenerierter Zellulose in Form eines trockenen Hermansfadens Kurve 1 : experimentelle Kurve, 2 : nach Multiplikation mit θ^2 . Cu-K α -Strahlung

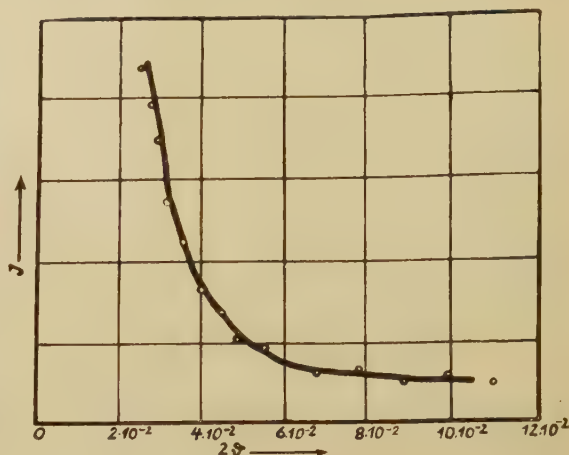


Abb. 5 Kleinwinkelstreuung von Ramiefasern. Punkte : experimentell, ausgezogene Kurve : berechnete Kleinwinkelstreuung für eine mittlere Lamellendicke von 70 Å

streuung im Bereich von 20 bis 140 Å, (Abbild. 5), während in der Gegend von noch kleineren Winkeln (größeren Abständen) eine starke Kleinstwinkelstreuung einsetzt. Beide Unterschiede sind leicht zu verstehen. Die geringe Intensität der Kleinwinkelstreuung liegt an der dichteren Packung der Mizellen in den „Lamellenpaketen“. Wie aus dem „Reziprozitätsgesetz der Optik“ hervorgeht, kann man an die Stelle eines beugenden Systems ohne Änderung des Beugungseffektes sein „Negativ“ setzen, d. h. jenes System, welches man erhält, wenn man die Hohlräume durch Materie und die Materie durch Hohlräume ersetzt. An Stelle des Lamellenpaketes können wir also auch das System der mit Materie erfüllt gedachten Spalten zwischen den Lamellen betrachten. Man sieht dann ein, daß ein weniger dichtes Lamellenpaket, wie es der regenerierten Zellulose entspricht, im Mittel breitere Spalten hat und daher einen intensiveren Beugungseffekt geben muß als die geregelte gebaute native Zellulose mit ihren engeren Spalten. Man hat dabei natürlich zu bedenken, daß der der Lamellendicke entsprechende Gangunterschied im Kleinwinkelgebiet in der Größenordnung einer Wellenlänge liegt (Braggscher Winkel) und daher innerhalb eines im Vergleich dazu engen Spaltes (dicht gepacktes System!) nur sehr kleine Gangunterschiede auftreten, d. h. die Intensität praktisch dem Volumen des Spaltes oder bei unendlich ausgedehnt gedachten Lamellen seiner Breite proportional ist.

Der zweite Unterschied, die größere Intensität der Kleinstwinkelstreuung bei der nativen Zellulose, ist wohl ein Hinweis auf

die Gesetzmäßigkeiten der histologischen Struktur, die öfters Unterbrechungen der Lamellensysteme bedingen, so daß im Mittel nur kleinere Pakete vorliegen, die aber in sich keine größeren Hohlräume aufweisen. Bei der Beschreibung der elektronenmikroskopischen Beobachtungen kommen wir auf dieses Ergebnis nochmals zurück. Es stimmt im Prinzip aufs Beste mit dem von Frey-Wyssling²⁾ gegebenen Modell überein (Abb. 6). Wenn wir nunmehr den Kleinstwinkelleffekt an nativer Zellulose im Sinne der Porodischen Rechnung als solchen interpretieren, so erhalten wir eine Mizellendicke von etwa 70 Å, wieder in bester Übereinstimmung mit der Linienbreitenmessung.

Immerhin sei bemerkt, daß man einer Streuung von vornherein nicht ohne weiteres ansehen kann, ob sie einen Kleinwinkel- oder Kleinstwinkelleffekt darstellt. Fassen wir im Gegensatz zur oben gegebenen Deutung den Effekt bei nativer Zellulose als Kleinwinkelstreuung auf, so würde diese auf Mizellen von der 3 bis 4-fachen Dicke, also auf etwa 250 Å führen. Wenn eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Deutungen derzeit auch noch nicht möglich ist, so scheint doch wegen der Übereinstimmung mit den anderen Methoden die Deutung als Kleinstwinkelleffekt und damit eine Mizellendicke von etwa 70 Å wahrscheinlicher.

Ähnliche Ergebnisse wie am Lamellenpaket wurden übrigens auch an zwei weiteren explizite durchgerechneten Beispielen, dem Bündel von Stäbchen verschiedener Dicke und dem Haufwerk von Kugeln ver-

schiedener Größe, erhalten³³⁾³⁵⁾). Auch hier ist der Wechselwirkungseffekt dominierend.

Wenn so die direkte Berechnung der Streuung an idealisierten Modellen den übertragenden Einfluß der Wechselwirkung ergeben hat, so scheint es doch angebracht, sich mit den Argumenten zu beschäftigen, die für deren Vernachlässigbarkeit angeführt wurden. Hosemann³⁰⁾ ging vom Postulat aus, daß bei Vorliegen von sehr verschiedenen großen Teilchen die Wechselwirkung sicher unberücksichtigt bleiben könne. Dazu ist natürlich zu sagen, daß eine sehr starke Ungleichmäßigkeit zweifellos die Wechselwirkung schwächt. Es ist aber bis jetzt noch kein allgemeines quantitatives Kriterium dafür angegeben worden, welcher Grad von Ungleichmäßigkeit für das Verschwinden der Wechselwirkung erforderlich sei. Im Falle des Lamellenpaketes ist z. B. die interferenzmäßige Wechselwirkung der Mizellen bei dichter Packung sehr unempfindlich gegen die Größe der Schwankung. Immerhin besteht kein Zweifel, daß die Behauptung einer stetigen Abnahme der Wechselwirkung mit zunehmender Ungleichmäßigkeit richtig ist. Hosemann rechnet nun unter Vernachlässigung der Wechselwirkung die Größenverteilung der Partikel bei Zellulose aus, bekommt eine sehr große Variationsbreite und schließt jetzt zurück, daß eben wegen der großen Schwankung sein Vorgehen berechtigt war. Man darf aber in die Auswertung nicht von vornherein jene unbewiesene Annahme hineinstecken — nämlich die Vernachlässigbarkeit der Wechselwirkung —, die man durch das Ergebnis der Auswertung erst beweisen soll. Tatsächlich erhält man bei Annahme der dominierenden Wechselwirkung wie sie in der Deutung der Kleinwinkelstreuung als Beugungseffekt eines Lamellenpaketes enthalten ist, vollkommen andere Werte als Hosemann; Werte, die mit den sonstigen Erfahrungen in vernünftigem Einklang stehen.

V. Quantitative Bestimmung der Dimensionen aus elektronenmikroskopischen Beobachtungen

Während die Röntgenmethode den Vorteil hat, daß durch ihre Anwendung jedenfalls im Bereich der Faserstoffe die Objekte nicht verändert werden, ist die elektronenmikroskopische Untersuchung an die Bedingung einer sehr weitgehenden Zerteilung des Faserstoffs geknüpft. Daß diesem Nachteil der Vorteil der unmittelbaren Anschaulichkeit der Ergebnisse gegenübersteht,

die, unbelastet von mathematischen Formalismen, für sich sprechen, liegt auf der Hand. In der ersten Zeit der Anwendung des Elektronenmikroskops ist dieser Vorteil der Anschaulichkeit zweifellos überschätzt worden, und es hat sich ja gerade im Fall der Zellulose gezeigt, daß die erhaltenen Ergebnisse sehr von der Art der angewendeten Präparationsmethode abhängen; anders ausgedrückt, das übermolekulare Gefüge spricht zufolge seines komplizierten „Kohäsionsspektrums“ auf verschiedene Zerteilungsmethoden wie Zerquetschen nach Quellung oder vorangegangenen chemischen Abbau, Mahlen, insbesondere in der Kugelmühle oder Schwingmühle, und schließlich Zerteilung durch Ultraschall in verschiedener Weise an³⁷⁾. Da sich überdies die Angaben verschiedener Autoren teilweise widersprechen, ist es nicht ganz leicht, gesicherte Ergebnisse aus der recht beträchtlichen Zahl an Untersuchungen herauszulesen. Immerhin besteht kein Zweifel, daß native Zellulose einschließlich Holzzellulose eine große Neigung zeigt fibrillar aufzuspalten. Problematisch ist vor allem, ob einerseits definierte „Mikrofibrillen“ oder sonstige Teilchen einigermaßen bestimmter Dicke vorliegen, und ob andererseits definierte Längsunterteilungen anzunehmen sind. Bei Anwendung mechanischer Aufteilungsverfahren stellten verschiedene Autoren eine Auffaserung bis an die Grenze des Auflösungsvermögens fest; gelegentlich aber auch ein bevorzugtes Auftreten von Fädchen von etwa 60 Å Dicke, die auf mizellare Stränge zu deuten schienen. Das klarste Ergebnis scheint neuerdings Frey-Wyssling in Zusammenarbeit mit Wyckoff³⁷⁾ erhalten zu haben, wonach durch Ultraschall aufgeteilte Fasern, dargestellt nach dem Metallbeschattungsverfahren, sehr deutlich langgestreckte Mikrofibrillen von etwa 250 bis 300 Å Dicke zeigen. Ganz analoge Feststellungen konnten auch Preston, Nicoletti, Reed u. Millard³⁸⁾ an der Zellwand der Alge *Valonia Venticosa* machen. Es liegt nun die Vorstellung nahe, daß dieser Wert zugleich die Dicke des einheitlichen kristallinen Bereiches ist und die Mikrofibrille einen Strang darstellt, in dem vielleicht besser und schlechter geordnete Bereiche abwechseln, bzw. im Sinne von K. H. Meyer¹³⁾ und van der Wyk kontinuierlich ineinander übergehen. Auf den gleichen Wert für die Mizellendicke würde man, wie oben ausgeführt, kommen, wenn man die Streuung bei kleinen Winkeln als Kleinwinkel-effekt- (und nicht als Kleinst-

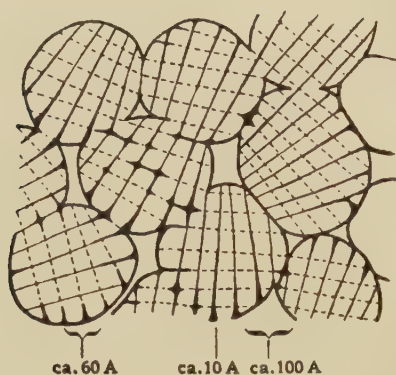


Abb. 6 Submikroskopischer Feinbau von nativen Zellulosefasern im Querschnitt, nach Frey — Wyssling (1938)²⁾. Die „Micellen“ von etwa 60 Å Dicke sind zu „Mikrofibrillen“ von etwa 300 Å Dicke zusammengefaßt

winkel-)effekt deutet. Uns scheint aber doch die Auffassung wahrscheinlicher — wenn auch nicht bewiesen —, daß die Mikrofibrille auch in seitlicher Dimension mehr als einen kristallinen Bereich enthält.

Gestützt wird diese Vorstellung durch neuere hochinteressante elektronenmikroskopische Befunde der Svedbergschen Schule³⁹⁾. Rånby und Ribi⁴⁰⁾ konnten nach vorherigem Abbau Aufnahmen herstellen, in welchen von ihnen als „Mizellen“ bezeichnete Teilchen auftreten, mit Dicken von 50 bis 60 Å und Längen von etwa 500 Å. Sie wurden aufgefaßt als die durch den Abbau der amorphen Zwischenbereiche isolierten kristallinen Bereiche. Für diese Auffassung spricht auch die Feststellung, daß das Röntgenbild dieses „Mizellpulvers“ etwas schärfere Linien und schwächeren diffusen Untergrund zeigt als die unveränderte Faser. Schließlich sind, wie erwähnt, von verschiedenen Autoren bei Verwendung anderer Aufspaltungsverfahren als der Ultraschallung zu wiederholten Malen Auffassungen bis herunter zu 60 Å beobachtet worden [auch von Frey-Wyssling³⁶⁾ selbst (Abb. 6)], so daß wir das ausschließliche Auftreten der Mikrofibrillen von 250 bis 300 Å Dicke bei der Ultraschallung lediglich als Ausdruck dafür ansehen möchten, daß diese zufolge ihrer definierten Einwirkung offenbar selektive Methode eben die Bindungen zwischen den zweifellos bestehenden Mikrofibrillen und nur diese zu lösen vermag, ohne daß damit die Existenz noch kleinerer übermolekularer Elemente ausgeschlossen ist. Die Annahme kristalliner Bereiche von etwa 60 Å Dicke, die zu Fibrillen von 250 bis 300 Å Dicke zusammen-

geschlossen sind, paßt auch aufs Beste in das Bild, daß wir uns auf Grund der Kleinkwinkelstreuung von nativer Zellulose gemacht haben. Die relativ schwache Kleinkwinkelstreuung führte zur Annahme einer sehr dichten Packung innerhalb der Lamellenpakete, die nunmehr mit den Mikrofibrillen zu identifizieren wären und die starke Kleinkwinkelstreuung zur Vorstellung von Lamellenpaketen aus nur wenigen Einzel-lamellen, wie das den nur 300 Å dicken Mikrofibrillen aufs beste entspricht.

Was die von Wergin⁴¹⁾ sowie von Farr⁴²⁾ beobachtete regelmäßige Längsunterteilung der Fibrillen anlangt, muß gesagt sein, daß andere Autoren derartige Befunde nicht bestätigt haben. Da, wie man nach allem sieht, das Verhalten sehr von der Behandlung der Faser abhängt, wird es gut sein, auch solche Befunde im Auge zu behalten. Interessanterweise entsprechen die Werginschen „Dermatosomen“ von etwa 2600 Å Länge oder 500 Glukoseresten fast genau den Abständen, in welchen nach Schulz und Husemann⁴³⁾ bevorzugt aufspaltende Bindungen bestehen sollen. Wenn alle diese Lockerstellen quer zur Faserachse in einer Ebene angeordnet wären, so ließe sich das Auftreten von Bruchstücken dieser Länge ohne weiteres verstehen, auch ohne Annahme der von den meisten Autoren abgelehnten „Fremdhaut-hypothese“.

Im Gegensatz zu diesem geregelten Aufbau der nativen Zellulose finden wir bei regenerierter Zellulose im Elektronenmikroskop außer der auch schon abgeschwächten Tendenz zu fibrillärer Aufspaltung keine charakteristischen Strukturmerkmale⁴⁴⁾. Das markanteste Ergebnis ist wieder die von Rånby und Hambræus⁴⁵⁾ stammende Feststellung des gelegentlichen Auftretens von Teilchen von etwa 100x500 Å bei gefällter und abgebauter Nitrozellulose. Das zu erwartende Fehlen einer übergeordneten Einheit (Mikrofibrille) ist ja auch aus dem Zurücktreten der Kleinkwinkelstreuung im Vergleich zum Verhalten der nativen Fasern gefolgert worden.

VI. Qualitative Hinweise auf eine laminare Aufspaltung der gittermäßig geordneten Bereiche

Nach der Vorstellung des mizellaren Systems mit den durchgehenden Fadenmolekülen¹⁻⁷⁾ gibt es dreidimensional geordnete Bereiche und daneben amorphe oder Fransenbereiche. In letzteren ist also der seitliche

Zusammenhalt der Fadenmoleküle weitgehend verloren gegangen. Wenn man sich nun klar macht, daß die Kräfte, welche die Fadenmoleküle untereinander binden, in verschiedener Richtung sehr verschieden stark sein können, dann wird man notwendig zur Auffassung geführt, daß es zwischen dem dreidimensional geordneten kristallinen Bereich und den mehr oder weniger losen, jedenfalls aber nicht gittermäßig geordneten Fadenmolekülen zweidimensionale Übergänge geben muß, in welchen die stärksten Bindungen zwischen den Fadenmolekülen geblieben sind, die schwächeren aber gelöst wurden. Dieser Gesichtspunkt ist von verschiedenen Seiten diskutiert worden. Wir verweisen besonders auf die Überlegungen und Untersuchungen von Nowotny und Zahn an Fasereiweißstoffen, wonach die durch Wasserstoffbrücken zu zweidimensionalen Rosten zusammengefaßten Polypeptidketten als Strukturelemente aufzufassen sind. Die dreidimensionalen Gitterbereiche stellen danach Pakete aus solchen Rosten dar, zeigen aber, wie eine Diskussion der Röntgendiagramme erkennen läßt, starke Tendenz zur laminardiffusen Aufspaltung.

Ähnliche Verhältnisse liegen nach P. H. Hermans bei regenerierter Zellulose vor, wenn erfolgt hier die Aufspaltung gerade an den in der Ebene der Glukoseringe liegenden Wasserstoffbrücken, während der seitliche Zusammenhalt der Glukoseresste erhalten bleibt. Die Spaltebene, nämlich der innerste Äquatorreflex A_0 , ist daher in seiner Intensität sehr stark von der Vorgeschichte des Präparates abhängig, wofür P. H. Hermans⁴⁶⁾ und neuerdings W. Kast⁶⁾ Belege angeben (Abb. 7). Auch die auffällige Form des amorphen Untergrundes bei Zellulose, (d. i. des diffusen Untergrundes, der nach Weglassen der eigentlichen Reflexe aus dem Diagramm erhalten wird), der ein viel breiteres Maximum zeigt, als man es bei einer „Flüssigkeit“ aus mehr oder weniger verknäuelten Fäden erwarten sollte, führt P. H. Hermans wohl mit Recht auf die Existenz von

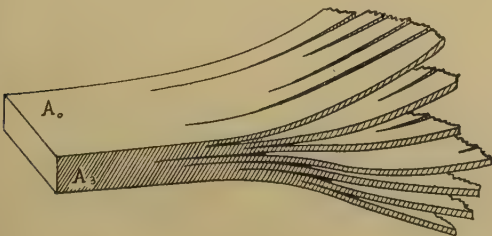


Abb. 7 Schema für die laminare Aufspaltung der blättchenförmigen gittermäßig geordneten Bereiche nach P. H. Hermans⁴¹⁾

zweidimensionalen Bereichen zurück, die zufolge ihrer sperrigen Natur zu einer großen Variation der zwischenlaminaeren Abstände führen, sehr zum Unterschied von einer Flüssigkeit, wo die Abstände um einen Gleichgewichtswert doch recht wenig schwanken.

Auch die bereits erwähnten Überlegungen von K. H. Meyer und van der Wyk²⁴⁾ sind hier anzuführen, sowie die in die gleiche Richtungweisenden Arbeiten von Baker, Fuller und Pape⁴⁷⁾, die den Begriff der „seitlichen Ordnung“ an die Stelle der „Kristallinität“ setzen.

Schließlich sei in diesem Zusammenhang über einige neuere Beobachtungen von E. Treiber⁴⁸⁾ aus dem Arbeitskreis des Referenten berichtet, die den Effekt der laminaren Aufspaltung sehr auffällig demonstrieren. Abb. 8 zeigt Photometerkurven von Röntgendiagrammen unorientierter, lufttrockener, regenerierter Zellulosen, die eine verschiedene Vorgeschichte haben. Die mittlere mit b bezeichnete Kurve stammt von einem aus Standardviskose (8proz.) hergestellten Hermansfaden. Sie zeigt den gewohnten Abfall der Kleinwinkelstreuung, die gut ausgebildete A_0 -Interferenz, sowie das Dublett A_3-A_4 , in welchem A_3 an Intensität dominiert. — Geht man nun von einer 0,98proz. Viskose aus, so erhält man die obere Kurve a, die eine so starke und so weit nach außen verlaufende diffuse Kleinwinkelstreuung zeigt, daß das sonst tiefe Minimum vor dem Anstieg von A_0 fast verschwindet. Es

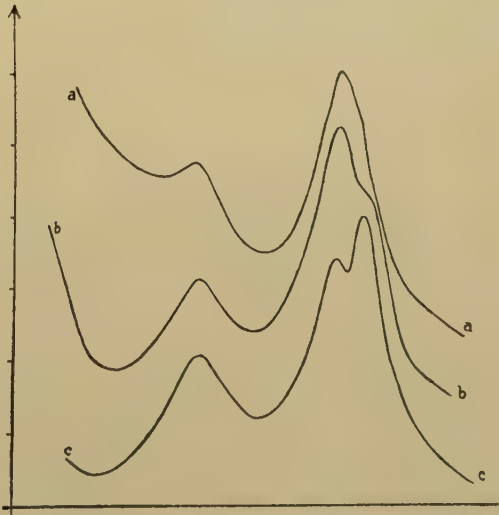


Abb. 8 Photometerkurven des Äquators von Röntgendiagrammen regenerierter Zellulose verschiedener Herstellungsart. b) aus Standardviskose als Hermansfaden gesponnen. a) aus 0,98proz. Viskose als Hermansfaden gesponnen. c) aus Schweizerlösung durch langsame Koagulation abgeschieden

liegen also offenbar neben den gewohnten größeren, den Mizellendicken entsprechenden Abständen in großer Häufigkeit solche vor, welche den geringeren Lamellendicken zuzuordnen sind, und diese reichen kontinuierlich herunter bis zum A_0 -Netzebenenabstand. Der Effekt ist mit der gleichzeitig erfolgenden Intensitätsverminderung von A_0 gekoppelt. Im Dublett tritt dann A_4 gegenüber A_3 stark zurück, wie das bei stark laminarer Aufspaltung zu erwarten ist. — Einen ebenfalls lehrreichen Extremfall in anderer Richtung schließlich stellt die unterste Kurve c dar, welche an einem Zellulosekoagulat aus Schweizerlösung (nach Regeneration und Trocknung) erhalten wurde. Die langsame freiwillig erfolgende Koagulation hat offenbar zu einer besonders guten Ausbildung der kristallinen Bereiche geführt. Demgemäß reicht die Kleinwinkelstreuung weniger weit nach außen als bei der Standardviskose, A_0 ist stärker als bei dieser und A_4 ist merklich stärker als A_3 . Eine ähnliche Beobachtung an unter bestimmten Versuchsbedingungen hergestellten Viskose-Regeneratfäden wurde auch von Kast⁶⁾ mitgeteilt. Es ist zu vermuten, daß diese Intensitätsverhältnisse dem besser als gewöhnlich ausgebildeten Gitter entsprechen, während die in der Regel vorhandene Störung bereits die Umkehrung bewirkt. Man versteht auch, daß die nicht mehr senkrecht, sondern merklich schief zur Lamellenebene A_0 verlaufende Netzebene A_1 bei einer laminaren Aufspaltung mehr gestört wird als A_3 , so daß der im gut ausgebildeten Gitter intensivere Reflex A_4 leicht unter die Intensität von A_3 heruntersinkt.

Zusammenfassung

1. Das Studium der Deformationsstrukturen berechtigt auf Grund von zwei Effekten zur Annahme bändchenförmiger kristalliner Bereiche:

a) im Falle der Zellulose aus der verschiedenen raschen Orientierung der beiden Äquatorreflexe A_0 und A_3 bei einfacher Dehnung;

b) bei zahlreichen Faserstoffen aus der Möglichkeit der Herstellung einer „höheren Orientierung“ durch Walzen. Häufig zeigen auch Wachstumsstrukturen eine höhere Orientierung, welche im gleichen Sinn zu werten ist und überdies einen Zusammenhang mit den zur Bildung der übermolekularen Teilchen führenden seitlichen Bindungen zwischen den Molekülen erkennen lassen (Nowotny und Zahn).

2. Höher orientierte Hydratzellulose zeigt bei Durchleuchtung in der Faserrichtung eine Anisotropie der Kleinwinkelstreuung, was ebenfalls das Vorliegen einer bändchenförmigen Gestalt der kristallinen Bereiche beweist.

3. Linienbreitenmessungen der Röntgeninterferenzen führen zu einer unteren Grenze für die Größe der kristallinen Bereiche. Die Ergebnisse von Hengstenberg und Mark werden im Hinblick auf die Bedenken von R. Hosemann diskutiert; sie können immer noch als brauchbare Näherung betrachtet werden.

4. Die Kleinwinkelstreuung der Zellulose wird unter Zugrundelegung des Lamellenpaketes als Modell diskutiert (wobei Einzellamelle = kristalliner Bereich). Neuere exakte Berechnungen von Porod lassen erkennen, daß neben der Kleinwinkel- noch eine Kleinstwinkel-Streuung zu erwarten ist, die erst bei einem Drittel oder Viertel des „Braggschen Winkels“ beginnt, in ihrer Lage nur von der mittleren Dicke der Einzellamelle abhängt, in ihrer Intensität aber der Größe des ganzen Paketes antiparallel geht. Für native Zellulose ergeben sich dann, offenbar bedingt durch die histologische Struktur, sehr kleine „Pakete“, während regenerierte Zellulose keine definierte Paketgröße erkennen läßt. Die in beiden Fällen ermittelten Dicken der kristallinen Bereiche stimmen mit den aus der Linienbreite berechneten sehr gut überein.

5. Die elektronenoptischen Befunde, besonders an nativer Zellulose, werden besprochen. Die nach dem Metallbeschattungsverfahren in Verbindung mit der Zerkleinerung durch Ultraschall sichtbar gemachten „Mikrofibrillen“ von 250–300 Å Dicke (Frey-Wyssling und Wyckoff) dürften den mit der Kleinwinkelstreuung festgestellten Lamellenpaketen entsprechen. Die von Rånby und Ribl nach chemischem Abbau gefundenen „Mizellen“ von etwa 60 Å Dicke und 500 Å Länge stimmen mit den röntgenographisch gemessenen überein. Alle Befunde sind in dem Bild zu vereinen, daß „Mizellen“ der angegebenen Dimension zusammen mit amorphen Zwischenbereichen die Mikrofibrillen aufbauen.

6. Überlegungen und Experimente führen zur Erkenntnis, daß die bändchenförmigen kristallinen Bereiche sowohl bei den Fasereiweißstoffen (Nowotny und Zahn) als auch bei Zellulose (P. H. Hermans, K. H. Meyer u.a.) eine laminare Aufspaltung in zweidimensionale Roste erkennen lassen. Einige neuere Beobachtungen von E. Treiber an in verschiedener Weise hergestellten regenerierten Zellulosen werden mitgeteilt, welche diesen Effekt an einer abnorm weit nach außen verlaufenden Kleinwinkelstreuung kenntlich machen, während andererseits eine gute Gitterausbildung (langsame Koagulation) sogar eine Umkehrung des Intensitätsverhältnisses von A_3 und A_4 bewirken kann.

Literaturverzeichnis:

¹⁾ Zusammenfassende Darstellungen finden sich bei: K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen (Leipzig 1940) (im folgenden als „K. H. Meyer-Buch“ bezeichnet) und A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seine Derivate, (Berlin 1938); in besonderer Ausführlichkeit aber bei: P. H. Hermans, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres, (Amsterdam 1949), (im folgenden als „P. H. Hermans Buch“ bezeichnet).

²⁾ H. Staudinger, J. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Z. physik. Chem. 126, 425 (1927); O. Gerngrob und K. Herr-

- mann, Z. physik. Chem. (B) **10**, 371 (1930); Biochem. Z. **228**, 409 (1930); Kolloid-Z. **60**, 276 (1932); W. T. Astbury, Trans. Far. Soc. **232** (1932); A. Frey-Wyssling, Protoplasma **25**, 261 (1936); **26**, 45 (1936); **27**, 372, 563 (1937); Kolloid-Z. **85**, 148 (1938); E. Guth und S. Rogowin, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **145**, 531 (1936); P. H. Hermans und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **81**, 143, 300 (1937); **82**, 58 (1938); **83**, 71 (1938); **86**, 107 (1939); E. Sauter, Z. physik. Chem. (B) **35**, 129 (1937); P. A. Thiessen, Angew. Chemie **51**, 170 (1938).
- ³) O. Kratky und H. Mark, Z. physik. Chem. (B) **36**, 129 (1937).
- ⁴) O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933); **70**, 14 (1935); **80**, 149 (1938); F. Breuer, O. Kratky und G. Saito, Kolloid-Z. **80**, 139 (1937).
- ⁵) B. Baule, O. Kratky und R. Treer, Z. physik. Chem. (B) **50**, 255 (1941); O. Kratky, Kolloid-Z. **96**, 301 (1941); B. Baule und O. Kratky, Z. physik. Chem. (B) **52**, 142 (1942).
- ⁶) W. Kast und A. Prietzschk, Kolloid-Z. **114**, 23 (1949); W. Kast, L. Flaschner und E. Winkler, Kolloid-Z. **111**, 1 (1949).
- ⁷) P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 143, 300 (1937).
- ⁸) P. H. Hermans, Buch S. 259.
- ⁹) P. H. Hermans, Buch; P. H. Hermans, J. J. Hermans, D. Vermaas und A. Weidinger, J. Polymer. Sci., **3**, 1 (1948).
- ¹⁰) J. J. Hermans, J. Colloid Sci. **1**, 235 (1946); Trans. Far. Soc. **42 B**, 160 (1946); **43**, 591 (1947).
- ¹¹) W. A. Sisson, J. phys. Chem. **40**, 343 (1936); **44**, 513 (1940).
- ¹²) R. Brill, Z. physik. Chem. (B) **53**, 61 (1943).
- ¹³) K. H. Meyer, Buch S. 236.
- ¹⁴) H. Mark und G. v. Susich, Kolloid-Z. **46**, 11 (1928).
- ¹⁵) H. Mark und G. v. Susich, Z. physik. Chem. (B) **4**, 43 (1929).
- ¹⁶) A. Burgeni und O. Kratky, Z. physik. Chem. (B) **4**, 43 (1929).
- ¹⁷) O. Kratky, Z. physik. Chem. (B) **5**, 297 (1929); O. Kratky und S. Kuriyama, Z. physik. Chem. (B) **11**, 363 (1931).
- ¹⁸) W. T. Astbury und W. A. Sisson, Proc. Roy. Soc. (London) **A 150**, 533 (1935).
- ¹⁹) H. Nowotny und H. Zahn, Z. physik. Chem. **192**, 333 (1943).
- ²⁰) O. L. Sponsler, Nature **125**, 633 (1930); Protoplasma **12**, 241 (1931); W. T. Astbury, T. C. Marwick und J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. London (B) **109**, 443 (1932); J. M. Preston und W. T. Astbury, Proc. Roy. Soc. (B) **122**, 76 (1937).
- ²¹) E. Nicolai und A. Frey-Wyssling, Protoplasma **30**, 401 (1938).
- ²²) A. N. J. Heyn, Protoplasma **25**, 372 (1936).
- ²³) H. Nowotny und H. Zahn, Z. physik. Chem. (B) **51**, 265 (1942).
- ²⁴) K. H. Meyer und A. J. A. van der Wyk, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 353 (1941).
- ²⁵) A. N. J. Heyn, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 31 (1948); Text. Res. J. **19**, 163 (1949).
- ²⁶) O. Kratky, A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 587 (1942).
- ²⁷) M. v. Laue und F. Tank, Ann. Phys. **41**, 1003 (1913); M. v. Laue, Z. Kristallogr. **64**, 115 (1926); vgl. ferner A. L. Patterson, Z. Kristallogr. **66**, 637 (1928); R. Brill, Z. Kristallogr. **68**, 387 (1928); **75**, 217 (1930); R. Brill und H. Pelzer, Z. Kristallogr. **72**, 398 (1929); G. Weitbrecht und R. Fricke, Z. anorg. Chem. **253**, 9 (1945); O. Eberspacher, Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **53**, 398 (1949).
- ²⁸) J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Kristallogr. **69**, 271 (1928); H. Mark u. K. H. Meyer, Z. physik. Chem. (B) **2**, 115 (1929).
- ²⁹) Ch. Carpenter, Zellulosechemie **16**, 64 (1934).
- ³⁰) R. Hosemann, Z. Physik **113**, 751 (1939); **114**, 133 (1939); Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **46**, 535 (1940).
- ³¹) R. Hosemann, Z. Elektrochem. u. angew. physik. Chem. **53**, 331 (1949); **54**, 23 (1950); Z. Physik **127**, 16 (1950).
- ³²) O. Kratky, Naturwiss. **26**, 94 (1938); **30**, 542 (1942).
- ³³) O. Kratky und G. Porod, J. Coll. Sci. **4**, 35 (1949).
- ³⁴) O. Kratky, Kolloid-Z. **68**, 347 (1934).
- ³⁵) G. Porod, Acta Physica Austriaca **3**, 66 (1949); Z. Naturforschg. **4a**, 401 (1949).
- ³⁶) Aus der großen Zahl der Untersuchungen nicht allerneuesten Datums seien genannt: M. v. Ardenne und D. Beischer, Z. physik. Chem. **B 45**, 465 (1940); K. Hess, H. Kiessig und J. Gundermann, Z. physik. Chem. (B) **49**, 64 (1941); G. R. Sears und E. A. Kregel, Paper Trade J. **114**, 43 (1942); O. Eisenhut und E. Kuhn, Die Chemie **55**, 198 (1942); R. B. Barnes und C. J. Burton, Ind. Eng. Chem. **35**, 120 (1943); E. Husemann, J. makrom. Chem. **1**, 158 (1943); P. H. Hermans, Text. Res. J. **16**, 545 (1946); A. Frey-Wyssling und K. Mühlethaler, J. Polymer Sci. **1**, 172 (1946); K. Wuhrmann, A. Heuberger und K. Mühlethaler, Experientia **2**, 105 (1946).
- ³⁷) A. Frey-Wyssling, K. Mühlethaler u. R. W. G. Wyckoff, Experientia **4**, 475 (1948); A. Frey-Wyssling, in: Fortschritte der Botanik, Band **12**, S. 68 (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1949).
- ³⁸) R. D. Preston, E. Nicolai, R. Reed und A. Millard, Nature **162**, 665 (1948).
- ³⁹) The Svedberg, Svensk Papperstidning **7**, 1 (1949).
- ⁴⁰) B. G. Rånby, Acta Chem. Scand. **3**, 649 (1949); B. G. Rånby und Ed. Ribí, Experientia **6**, 12 (1950).
- ⁴¹) W. Wergin, Naturwiss. **26**, 613 (1938); Kolloid-Z. **98**, 131 (1942); **100**, 436 (1942).
- ⁴²) K. W. Farr, und S. H. Eckerson, J. phys. Chem. **42**, 1113 (1938).
- ⁴³) G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **52**, 23 (1942).
- ⁴⁴) E. Husemann, J. makrom. Chem. **1**, 158 (1943); P. H. Hermans, Text. Res. J. **16**, 545 (1946); O. Eisenhut, Kolloid-Z. **98**, 141 (1942); E. Franz, F. H. Müller und L. Wallner, Zellwolle, Kunstseide, Seide **47**, 407 (1942); Ch. W. Hock, Text. Res. J. **18**, 366 (1948); W. E. Roseveare, R. C. Waller und J. N. Wilson, Text. Res. J. **18**, 114 (1948).
- ⁴⁵) G. Hambræus und B. Rånby, Nature **155**, 200 (1945).
- ⁴⁶) P. H. Hermans, Buch S. 316.
- ⁴⁷) W. O. Baker, C. S. Fuller und N. R. Pape, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 776 (1942); W. O. Baker, Ind. Eng. Chem. **37**, 246 (1945).
- ⁴⁸) E. Treiber, Mh. Chem. (im Druck).

Diskussionsbemerkungen

Diskussionsleiter:

C. Hermann (Marburg/L.)

R. Hosemann (Treysa). Außer jedem Zweifel hat man nach den Untersuchungen von Kratky u. a. in vielen hochmolekularen Stoffen mit einer Lamellarstruktur und nach dem vom Vortragenden formulierten Prinzip der Ordnung in kleinsten Bereichen auch mit der Existenz von Lamellenbündeln zu rechnen. Das Kratkysche Modell eines Lamellenbündels trägt noch allzu spezielle Züge, als daß man sich von einer „Annahme des dominierenden Einflusses einer Wechselwirkung“ der von den Lamellen erzeugten Streuwellen allzu viel versprechen darf. Man kann nämlich allgemein zeigen, daß stets diskontinuierliche „Kleinwinkelreflexe“ auftreten müssen, wenn die Wechselwirkung dominiert. Um dennoch eine kontinuierliche Kleinwinkelstreuung, wie sie ja tatsächlich von Kratky bei Zellulose beobachtet wird, erklären zu können, muß man daher mit Kratky Bündel aus dicken und aus dünnen Lamellen postulieren. Auf diese Weise allein ist auch das Kratkysche Auswerteverfahren zu begründen. Man kann weiterhin allgemein das Folgende beweisen: Falls die Wahrscheinlichkeit, eine Lamelle bestimmter Dicke anzutreffen, in allen Bündeln die gleiche ist, so ist eine derartige kontinuierliche Kleinwinkelstreuung dann und nur dann erklärbar, wenn die Mehrzahl der individuellen (rein statistisch verschieden konfigurierten) Lamellenbündel schon einen kontinuierlichen Streueffekt ergibt. Gibt die Mehrzahl aber ein „sehr ausgeprägtes“ Kleinwinkelmaximum, dann entsteht eine kontinuierliche Kleinwinkelstreuung des Haufwerkes dann und nur dann, wenn es verschiedene Sorten von Bündeln mit verschiedener Eigenstatistik gibt. Nur in diesem Fall kolloid-inhomogener Systeme könnte von einer Berechtigung der Kratkyschen Abschätzung gesprochen werden. Berechnet man nun mit einer inzwischen vervollständigten Interferenztheorie den Streueffekt derartiger Lamellenbündel unter Annahme nur einer, für alle Bündel geltenden Statistik (was Kratky in seinem heutigen Vortrag offensichtlich auch vorschwebt), so kommt man zu der Feststellung, daß die Wechselwirkungen mit zunehmender Unregelmäßigkeit nicht nur nachlassen, sondern weit empfindlicher auf derartige Störungen ansprechen, als es nach den Kratkyschen Ausführungen scheinen mag. In der Sprache der idealen Parakristalle ausgedrückt: Der Gitterfaktor (der die Wechselwirkungen berücksichtigt) hat schon in unmittelbarer Nähe vom Zentralfleck (Reflex 0, 0, 0) seinen Endwert 1 erreicht. „Der reflexlose Streubereich“ erstreckt sich fast über den ganzen Fourierraum. Das Streubild ist außerhalb des Zentralflecks angenähert nichts anderes als die interferenzfreie Superposition der Streubilder der einzelnen „Gitterbausteine“, wobei hier als Gitterbaustein je nach Packungsdichte, Ultrafibrillitätsgrad und Polydispersität der Lamellenbündel die einzelnen Lamellen bzw. die aus den Bündeln herausragenden Lamellenenden figurieren, und eine den Wechselwirkungseffekt zwischen den einzelnen Lamellen berücksichtigende diffuse Intensitätskompo-

nente angegeben wird. Nur in gewissen Fällen entspricht diese dem Reziprozitätsgesetz der Optik*).

O. Kratky (Graz). In meinem Referat wurde ausgeführt, daß neben der Kleinwinkelstreuung auch noch eine Kleinstwinkelstreuung in ganz bestimmter Lage relativ zur Kleinwinkelstreuung auftritt und ihre Intensität umso größer ist, je kleiner die Lamellenpakete sind. Die Lage der Kleinstwinkelstreuung hängt aber nicht von der Größe des Lamellenpaketes ab. In Wahrheit stellt sie einen Durchschnitt durch eine rasch fluktuierende Streuung dar. Von der Größe des Lamellenpaketes hängt dann wohl die Zahl der Maxima und Minima ab, die wegen der sicher stets vorhandenen Abweichungen des wirklichen Objektes vom idealisierten Modell zu einer gleichmäßigen Kurve zusammenfließen werden und außerdem wegen ihrer Feinheit zufolge der Verwendung eines Strahles von endlicher Dicke nicht getrennt beobachtet werden könnten. Die auftretende Mittelkurve wird aber durch die Größe des Lamellenpaketes nicht beeinflusst. Bezüglich der näheren Details muß auf die in meinem Referat zitierten Arbeiten verwiesen werden.

R. Hosemann (Treysa). Wie man es auch immer betrachten mag, der Zentralfleck, der Kratkyschen Kleinstwinkelstreuung entsprechend, stellt das Beugungsbild des ganzen Parakristalls (hier Lamellenbündel) dar. Je größer das Bündel, um so schmaler seine Halbwertsbreite, um so höher sein bei $\vartheta = 0$ liegendes Maximum. Zu diesem Ergebnis würde auch Kratky kommen, wenn er die Rechnungsansätze von Porod²⁵⁾** ganz durchdiskutieren würde. In seinem Vortrag wird nur von der Peripherie dieses Beugungsbildes gesprochen. Die „rasch fluktuierende Streuung“ stellt nichts anderes als die Nebenmaxima dieses Beugungsbildes dar.

K. Hess (Rubi/Allgäu). Auf die angeblich gute Übereinstimmung für die röntgenographisch und elektronenoptisch bestimmten Größen der kohärenten Bereiche in natürlichen Zellulosefasern sollte meines Erachtens noch kein allzu großer Wert gelegt werden. Die röntgenographisch ermittelten etwa 60 Å für die Dicke der kristallinen Bereiche sind s. Z. von Hengstenberg und Mark nur als ein unterer Wert angegeben worden; die Methode der Halbwertsbreiten-Messung und auch die späteren rechnerischen Verfeinerungen von v. Laue lassen keine Aussage darüber zu, ob der tatsächliche Wert nicht wesentlich höher, z. B. 100 Å und darüber ist. In unserem Institut hatten J. Gundermann u. W. Wergin sowie auch E. Kuhn bei in trockenem Zustand schwinggemahlene Präparate für die Dicke der Subfibrillen von Zellstoffen durchschnittlich 300–500 Å bei Abweichungen von 100–750 Å bestimmt; nach dem Befeuchten der

*) Eine erste Darstellung des ultrafibrillären, polydispersen und planparallelen Lamellenbündels findet man in Kolloid-Z. 119, Heft 3 (Dezember 1950). Dort werden auch die folgenden Diskussionsbemerkungen eingehender begründet. An einigen Beispielen wird gezeigt, wie etwa man die Größenstatistik der parakristallinen Bereiche in festen hochmolekularen Stoffen bei kontinuierlicher Kleinwinkelstreuung berechnen kann.

**) Zahlen weisen auf Zitate im Referat Kratky hin.

Präparate und Eintrocknen waren die Dicken der Subfibrillen oft kleiner und einheitlicher (80—100 Å). Für Ramie wurde 80—100 Å, für Baumwolle (verkupfert und gequetscht) 100—400 Å bestimmt, Größenordnungen, die später für mechanisch zerteilte Präparate von zahlreichen Autoren im großen und ganzen bestätigt wurden (G. R. Sears und E. A. Kregel, P. H. Hermans, W. G. Kinsinger und Ch. W. Hock, K. Mühlethaler u. a.). Bei der Präparierung der Objekte durch Hydrolyse mit Säuren (H. Ruska und M. Kretschmer, E. Husemann, B. G. Rånby und Ribi u. a.) sowie auch durch Ultraschall (10 000 Hertz unter Wasser K. Wuhrmann, A. Frey-Wyssling), sind Subfibrillen von durchschnittlich kleinerem Durchmesser (herunter bis 50 Å) angegeben worden. Abgesehen davon, daß auch in diesem Falle die Autoren eine größere oder kleinere Variationsbreite für die Dicke beobachten, ist zu sagen, daß die kohärenten Bereiche der Zellulose leicht — zumal bei der Hydrolyse — Spaltung nach der 101-Ebene geben, so daß es zweifelhaft ist, ob die unter diesen Präparierungsbedingungen beobachteten Teilchen noch natürlich vorgebildete Strukturelemente darstellen. Außerdem können noch feinere Spaltstücke mit Dicken unter 50—60 Å vorliegen, die bei dem Auflösungsvermögen der Elektronengeräte nicht mehr erfaßbar sind, wodurch eine Häufigkeit von 60 Å vorgetäuscht sein könnte.

Wenn die photometrischen Ergebnisse der Kleinwinkelstreuung mit den elektronenoptischen Ergebnissen verglichen werden sollen, dann könnte man nur Häufigkeitskurven für die elektronenmikroskopisch ermittelten Breiten der Subfibrillen heranziehen. Die schönen Aufnahmen von Kinsinger und Hock geben vielleicht die Hoffnung, daß dies möglich werden wird. Hydrolytische Spaltungsprodukte sollten aber aus dem angegebenen Grund zunächst außer Betracht bleiben.

O. Kratky (Graz). Beim Vergleich von Kleinwinkelmessungen mit elektronenmikroskopischen Befunden darf man bei letzteren nicht die ganze durch die historische Entwicklung gegebene Mannigfaltigkeit von Werten heranziehen, da mit den verschiedensten Zerteilungsverfahren natürlich auch die verschiedensten Teilchendimensionen erhalten werden. Das ist ja die Schwäche der Elektronenmikroskopie im Bereich der Faserstoffe, daß die gemessenen Teilchengrößen von der Art der Präparierung abhängen. Versucht man aber die Bilder auch nach der Morphologie der dargestellten Teilchen zu lesen, so ist im Falle der natürlichen Zellulose wohl unzweideutig, daß die Befunde von Frey-Wyssling, Mühlethaler und Wyckoff³⁷⁾ an ultrabeschallten Fasern, sowie von Preston, Nicolai, Reed und Millard³⁸⁾ an ultrabeschallten Zellmembranen überzeugend die Existenz von histologisch vorgebildeten Mikrofibrillen von etwa 300 Å Dicke dartun. Ich kann die Betrachtung des von den genannten Autoren erhaltenen Bildes nur wärmstens empfehlen! Gegenüber diesem Befund sagen verschiedene Feststellungen, wonach man mit Quetsch-, Mahl- und sonstigen Methoden auch andere Dimensionen erhalten kann, lediglich, daß bei diesen Verfahren die Zerteilung nicht immer nach den vorgebildeten histologischen Einheiten erfolgt. Ganz offenbar ist die Ultrabeschallung den anderen Verfahren in der Isolierung der histologischen Einheiten überlegen; jedenfalls bei nativer Zellulose.

Die aus der Linienbreite berechneten Mizeldicken sind bekanntlich viel geringer (etwa 60 Å) und ebenso die aus der Kleinwinkelstreuung ermittelten, sofern man, wie in meinem Referat näher ausgeführt, die auftretende Streuung als Kleinstwinkelstreuung deutet. Dann steht auch ihre hohe Intensität im Vergleich zur Streuung bei größeren Winkeln (Kleinwinkelgebiet entsprechend Bragg'schen Winkeln von 30—100 Å) in bester Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß kleine Verbände solcher im Mittel etwa 60 Å dicker Mizellen vorliegen, wie das bei den nur 300 Å dicken Mikrofibrillen der Fall ist. — Bei nativer Zellulose scheinen mir also die Befunde bei einer Berücksichtigung ihrer Tragfähigkeit im Hinblick auf die histologisch vorgebildeten Einheiten nicht so verschwommen, wie das nach der vorangehenden Diskussionsbemerkung von Herrn Husemann scheinen könnte.

Um ganz vorsichtig vorzugehen, wird bei der Deutung der Kleinwinkel effekte noch eine zweite Möglichkeit zu diskutieren sein. Einer diffusen Streuung sieht man nämlich a priori nicht an, ob sie eine Kleinwinkel- oder Kleinstwinkelstreuung im Sinne vorangegangener Untersuchungen^{33) 35) *)} darstellt. Werten wir die intensive Streuung bei Ramie (Abb. 5)* als Kleinwinkel- (und nicht als Kleinstwinkel-) Effekt aus, also im Sinne der in Abb. 2*) gegebenen Umrechnung, so erhalten wir ein Mehrfaches der Mizeldicke, d. h. einen Wert, der mit der elektronenmikroskopischen Mikrofibrille etwa übereinstimmen könnte. Diese wäre dann die erste definierte übermolekulare Einheit. Um damit auch die Hengstenberg-Markschen Linienbreitenmessungen in Übereinstimmung zu bringen, müßte man, wie das ja durchaus denkbar ist und als möglich von allen Bearbeitern in Betracht gezogen wurde, annehmen, daß wegen bestehenden Gitterstörungen die Linien verbreitert und die Teilchendimensionen daher größer sind, als sich bei der Hengstenberg-Markschen Berechnung unter Annahme ungestörten Kristallgitterbaues ergeben hatte. (Nebenbei bemerkt: meine seinerzeitige Diskussion mit Herrn Husemann drehte sich u. a. darum, daß wir das nach seinem Verfahren gefundene Häufigkeitsmaximum in der Verteilungskurve der Mizeldicken bei 7 Å (!) auch als unverträglich mit den Linienbreitenmessungen bezeichneten, weil diese eben wegen möglicher Gitterstörungen zu niedrige, keinesfalls aber zu hohe Werte liefern können, ganz im Sinne der obigen Alternative).

Wenn durch die Kleinwinkelmessungen eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten zwar bisher noch nicht erbracht werden konnte, so möchte ich doch der ersteren Deutung den Vorzug geben und zwar im Hinblick auf die Feststellungen von Rånby und Ribi⁴⁰⁾, die bei der vorsichtigen Hydrolyse Teilchen von 60 Å Dicke erhalten haben. Nach zahlreichen Versuchen, z. B. den P. H. Hermansschen Messungen der Adsorption von Wasserdampf (vgl. P. H. Hermans, Buch), besteht offenbar ein so großer Unterschied in der Zugänglichkeit des gittermäßig geordneten und des röntgenamorphen Anteils, so daß mir die von Rånby und Ribi angenommene starke Bevorzugung des Abbaues in den amorphen Bereichen gegenüber den kristallinen doch sehr plausibel scheint. Eine gelegentliche Aufspaltung längs der Netzebene A_0 (101), wie das Herr Husemann

*) s. Referat

in Betracht zieht, wäre natürlich denkbar, es ist aber nicht einzusehen, daß dabei eine bevorzugte Dicke resultieren sollte. Das häufige Auftreten von 60 Å dicken Teilchen weist also doch darauf hin, daß sie als kristalline Bereiche vorgebildet waren. Dies paßt aber zu der an erster Stelle gegebenen Interpretation.

Im Gegensatz zu der verhältnismäßig klaren Situation bei der nativen Zellulose scheint für die regenerierte Zellulose in viel höherem Maße die „Formlosigkeit“ charakteristisch zu sein. Das Elektronenmikroskop läßt jedenfalls keine definierte übermolekulare Einheit erkennen. Man hat also von vornherein große Streuungsbreiten für die Dimensionen der gittermäßig geordneten Anteile zu erwarten. Die gegebene Deutung der Kleinwinkelstreuung (s. mein Referat) stimmt damit bestens überein, denn in der Auswertung ist, wie Herr Hosemann im Verlaufe der Diskussion zutreffend bemerkt hat, die Idee enthalten, daß in verschiedenen Gegenden des Faserinneren verschiedene Mittelwerte von Mizeldicken bestehen. — Bei Linienbreitenmessungen kommen verschiedene Autoren zu verschiedenen Werten, offenbar je nach der Vorgeschichte der Präparate. (Bei eigenen noch nicht publizierten Messungen konnten wir ähnliche Feststellungen machen). Immerhin besteht auch hier eine mehr als größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Kleinwinkel- und der Linienbreitenmessung.

R. Hosemann (Treysa). In einer recht allgemeinen Beweisführung kann man zeigen, daß das Streubild eines Haufwerkes sehr verschieden großer Kugeln ohne Überstruktur nichts anderes als die Summe aller Kugelstreubilder ist. Welches kolloide System man auch immer betrachten mag, einmal kommt man an Partikel, die etwa kugelförmige oder bei Fasertextur die Gestalt von Rotationsellipsoiden haben. Leider haben Kratky und Porod bei der Berechnung derartiger Systeme⁽³⁸⁾ manches nicht ganz richtig in Rechnung gestellt. Dann wäre eine derartige Überbetonung der Wechselwirkungen in kolloiden Systemen einer nicht zu geringen relativen Polydispersität nicht mehr möglich.

Auf Grund derartiger Überlegungen findet man aus dem quantitativen Studium der Kleinwinkel- und Kleinstwinkelstreuung, daß in nativer Zellulose neben 300 Å dicken Partikeln (= Ultrafibrillen) auch solche von 60 Å (Mittelwert etwa der Lamellendicken) und solche von 7 Å (amorphe Phase) vorkommen. Diese Mittelwerte besagen natürlich schon manches, die Angabe der statistischen Häufigkeit auch der dazwischenliegenden Dicken charakterisiert erst den Stoff und macht so überhaupt nur das Röntgendiagramm verständlich.

Weiterhin erklärt die Theorie des idealen Parakristalls, daß es durchaus kein Widerspruch ist, wenn man aus der integralen Breite eines Weitwinkeläquatorreflexes bei den in Zellulose herrschenden statistischen Verhältnissen nach v. Laue einen Richtwert der „Kristallitdicken“ von 60 Å erhält. In Heft 119/3 der Kolloid-Zeitschrift hoffe ich dieses verständlich machen zu können.

W. Meskat (Dormagen). Die Hosemannschen Arbeiten, eine Theorie der Kleinstwinkelstreuung auf der Basis der Maxwell'schen Statistik zu entwickeln, sind unbedingt wertvoll, da dieser Weg dem Wesen des Zellulose-Aufbaus als mehr oder weniger gestörte Ordnungen von Ketten besser ent-

spricht als die von M. von Laue entwickelten klassischen Vorstellungen über die Streuung an Kristallen.

Die Schwierigkeiten der mathematischen Behandlung haben jedoch bisher nur zu derartig allgemeinen Aussagen geführt, daß schwer eine eindeutige physikalische Interpretation damit zu verbinden ist.

Es ist aber unbedingt notwendig, um auch die bisher unbekannte Einwirkung von Gitterstörungen bzw. von stärkeren Änderungen des Ordnungszustandes auf die Röntgendiagramme zu erkennen, daß man die Untersuchung in einer spezielleren und der experimentellen Prüfung leichter zugänglichen Richtung vorantreibt; nur dann ist auch der experimentellen Forschung die Möglichkeit gegeben, die Hosemannsche Theorie zur Grundlage ihrer Fragestellung zu nehmen.

W. Kast (Krefeld). Zur Frage des Intensitätsverhältnisses A_3/A_4 möchte ich bemerken, daß mein Mitarbeiter Prietzsch und ich dieses ebenfalls im Zusammenhang mit Gitterstörungen diskutiert haben. Wir fanden für gewöhnliche Kupferseide ebenfalls A_3 stärker als A_4 , nämlich $A_3/A_4 = 1,15$, unabhängig von der Verstreckung. Bei besonderen Kupferseideverfahren wurde sogar Werte bis 1,6 beobachtet, die sich durch eine kurze Dampfbehandlung aber auf 1,1 zurückbringen ließen. Bei Viskose dagegen fanden wir bei geringen Verstreckungen A_3 schwächer als A_4 (Verhältnis 0,8 bei 30% Verstreckung), mit wachsender Verstreckung aber zunehmend, bis es bei 70% die gleiche Intensität hat wie A_4 .

R. Hosemann (Treysa). Um aus dem Verlauf der Kleinstwinkelstreuung bindende Aussagen über die Größe der Parakristallite zu machen, darf man nicht nur, wie Kratky, die Peripherie der Kleinstwinkelstreuung betrachten, sondern muß zumindest etwas über ihre Halbwertsbreite aussagen können. Es sind inzwischen manche Verfahren bekannt geworden, die zeigen, wie sich dieses durchführen läßt (Guinier, Shull-Roess, Hosemann, Biscoe-Warren). Besonders interessant scheint mir die Feststellung zu sein, daß Kratky bei der Kleinstwinkelstreuung einen Wechselwirkungseffekt zwischen den einzelnen Gebilden, die Porod berechnete, außer acht läßt, während er ein derartiges Verfahren für die Untergebilde, aus denen sich die Gebilde aufbauen, ablehnt. Die quantitative Erfassung der Unregelmäßigkeit dieser Untergebilde (sprich Lamellen) in dem schon oben erwähnten recht allgemeinen Modell zeigt, daß eine die Wechselwirkung berücksichtigende Komponente in sehr vielen Fällen höchstens noch als Korrekturglied zu berücksichtigen ist. Nur wenn die Lamellenbündel fast keine Ultrafibrillärstruktur zeigen, aus ziemlich einheitlich dicken Lamellen bestehen und nicht zu dicht gepackt sind, tritt dieses Wechselwirkungsglied in einem durch die Theorie quantitativ gegebenen Maß in Erscheinung.

H. Kiessig (Köln). Im Anschluß an die von Herrn Kratky benutzte Methode der Kleinstwinkelstreuung zur Abschätzung der Kristallitgröße in Zellulosefasern möchte ich auf eine davon unabhängige zweite Möglichkeit für die Bestimmung der Kristallitgröße von Faserstoffen hinweisen, auf die ich im Zusammenhang mit den von Herrn Heß schon erwähnten großen Perioden bei den synthe-

tischen Faserstoffen gekommen bin. Es ist diese Methode, wenigstens z. Zt., nur auf synthetische Fasern anwendbar. Während sich die Kratky'schen Untersuchungen in erster Linie auf die Breite der Kristalle beziehen, handelt es sich im Falle der künstlichen Hochpolymeren zunächst um die Länge der kristallinen Bereiche. Bei der Untersuchung von verstreckten Fäden in Röntgenkammern für große Netzebenenabstände zeigen sich Interferenzen mit großen Perioden in der Faserrichtung. Für Nylon und Perlon werden 74 Å, für Polyurethan 68 Å und für Terylene 117 Å erhalten. Diese Werte zeigen keine Beziehungen zu den Faserperioden. Bei Tempern der Fasern vergrößert sich die Periode. Die Kettenlänge ist ohne Einfluß. Die Periodizität wird durch die Summe der Längen der kristallinen und der nichtkristallinen Bereiche gegeben. Man muß also annehmen, daß die Längen der Kristallite zuzüglich des Unordnungsbereiches recht einheitlich sind. Das Bild, das wir uns dementsprechend vom Aufbau der synthetischen Fasern machen, ist durch das Schema der Abb. 4 der Diskussionen von Heß zum Ref. Hermans (S 15) wiedergegeben. Die etwas ungewohnte Annahme einer gleichmäßigen Kristallitlänge wird übrigens auch durch eine von R. E. Powell, C. R. Clark und H. Eyring (J. chem. Physics 9, 440 (1941)) aufgestellte Theorie („Segmenttheorie“) gefordert. Als Ausdruck für die Breite der kristallinen Bereiche zeigen die Interferenzen mit der großen Periode eine seitliche Verbreiterung auf der Schichtlinie. Je schmaler die Kristallite sind, desto breiter ist die Interferenz. Herrn L. G. Wallner ist es 1944 im Institut von Prof. Heß gelungen, eine dritte Methode zur Kristallitlängenbestimmung zu finden, die sich auf die genaue Ausmessung der Interferenzen der Basisreflexe gründet. Die Auswertung der zweiten bis vierzehnten Ordnung des Basisreflexes im normalen Röntgendiagramm von Fasern aus Poly- ϵ -Aminocapronsäure führt nicht zu übereinstimmenden Faserperioden. Diese an sich überraschende Feststellung konnte Wallner [Mh. Chem. 79, 279 (1948)] durch den rechnerischen Nachweis erklären, daß bei Kristallitlängen von nur wenigen Vielfachen der Faserperiode ($F = 17,08$ Å im untersuchten Fall) Verschiebungen der Meridianreflexe auftreten müssen, die durch die Unterperiodizität innerhalb der Faserperiode verursacht sind: Einerseits bewirkt die C-C-Unterperiodizität eine stellenweise sehr starke Veränderlichkeit des Strukturfaktors mit dem Beugungswinkel, andererseits geht aus der großen Periode von höchstens 90 Å hervor, daß maximal nur etwa 5 Elementarzellen im Kristallit interferieren können und somit der Gitterfaktor langsam veränderlich mit dem Beugungswinkel ist. Da die beobachtete Intensität durch das Produkt aus Strukturfaktor und Gitterfaktor gegeben ist, bewirkt ein steiler Verlauf des Strukturfaktors eine Verschiebung des Maximums des Gitterfaktors. Bei bekanntem Aufbau des Gitters lassen sich die Verschiebungen des Basisreflexes für eine bestimmte Ordnung in Abhängigkeit von der Zahl der Gitterzellen in Faserrichtung berechnen. Der Vergleich mit der Beobachtung liefert die Zahl der übereinanderliegenden Gitterzellen und damit die Kristallitlänge.

Überdies läßt sich aus beiden Methoden der Kristallitlängenbestimmungen der kristalline Anteil in der Faser ermitteln, da die Wallnersche Methode die Länge des Ordnungsbereiches und die Langperiodeninterferenz die Länge des Ordnungs- und Unordnungsbereiches liefert. Bei dieser ersten Untersuchung der Kristallitlängen aus den Verschiebungen der Basisreflexe schien die Genauigkeit noch nicht genügend, um diesen Wert anzugeben. Durch Ausmessung des Intensitätsverlaufs der verschiedenen Ordnungen der Basisinterferenzen könnte die Genauigkeit der Auswertung erhöht werden. Bei dem großen Interesse, das die Frage des kristallinen Anteils in Faserstoffen besitzt, seien indessen hier die Werte mitgeteilt. Wallner findet für eine hochverstreckte Perlonfaser eine Länge der Kristallite von 2—3 Gitterzellen, das sind 34,2—51,3 Å. Für die bei 200° C getemperte Faser findet Wallner eine Kristallitlänge von 4—5 Gitterzellen, das sind 68,4—85,5 Å. Die Langperiodeninterferenzen, die die Summe von Ordnungs- und Unordnungsbereichen liefern, geben die Werte 65 Å für die normale Faser und 88 Å für die getemperte Probe. Somit ist der kristalline Anteil für die normale Faser 50—80% und für die getemperte Faser über 80%.

W. Kast (Krefeld). (Nachträglich). Das Fehlen des Blättcheneffektes bei der Verstreckung von Lilienfeldseide und Kupferseide kann nach neuem Material, das in der angekündigten gemeinsamen Veröffentlichung von Hermans und Kast in der Kolloid-Zeitschrift mitgeteilt werden wird, nicht einfach damit erklärt werden, daß die Verstreckung in diesen Fällen noch vor der Regenerierung der Zellulose erfolgt ist. Das Verhältnis der Orientierungen der Blättchenfläche 101 (A_0) und der dazu senkrechten Seitenfläche 101 (A_2) [paratropes Verhältnis] verläuft nämlich bei Hermansschen Modellfäden, die noch im Xanthogenatzustand verstreckt wurden, quantitativ genau so wie bei ihrer Verstreckung im regenerierten Zustand und ebenso auch bei allen Viskoseseiden. Bei Lilienfeldseide und Kupferseide aber wird eine andere Kurve erhalten. Die Orientierungsverhältnisse liegen hier durchweg höher.

So befinden sich beispielsweise beim Orientierungsgrad $f_x = 0,89$ folgende Werte des paratropen Verhältnisses P_p :

Viskoseseide	0,43
Xanthogenatfäden	0,49
Kupferseide	0,62
Lilienfeldseide	0,65

O. Kratky (Graz). Ich möchte die Auffassung von Herrn Kast unterstreichen, daß das paratrophe Verhältnis nicht unmittelbar in die Mizellform umgedeutet werden darf. Wir haben vielmehr, soweit bisher untersucht, stets blättchenförmige Mizellen anzunehmen, aber die Annäherung an eine strenge Gültigkeit der „Theorie der affusen Verzerrung“, welche eine raschere Orientierung von A_0 fordert, ist aus bisher noch nicht ganz durchsichtigen Gründen nicht immer gleich gut.

Aus dem Laboratorium Krefeld der Farbenfabriken Bayer, Dormagen

Orientierungszustände in Hochpolymeren

Von W. Kast

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 8. April 1950)

Einleitung

Die Orientierungszustände, die wir in den hochpolymeren künstlichen Faserstoffen anstreben, um ihre Eigenschaften zu verbessern, haben ihr Vorbild in den nativen Fasern. Für die Messung mittels Röntgenstrahlen bedeutet das, daß ihr Diagramm dem natürlichen „Faserdiagramm“ möglichst ähnlich gemacht werden soll. Andere Methoden zur Orientierungsmessung stehen in den Messungen der optischen Doppelbrechung und der Quellungsanisotropie zur Verfügung.

Alle Kunstfasern, sowohl die auf Zellulosebasis, wie die auf vollsynthetischer Basis hergestellten, sind teilweise kristallin, teilweise amorph. Die Orientierungsmessung mittels Röntgenstrahlen liefert naturgemäß Aussagen in erster Linie über die Orientierung der Kristallite. Diese Kristallite sind aber nicht nach Art eines Haufwerkes aufeinandergepackt, sie sind vielmehr durch die Kettenmoleküle der nicht-kristallinen Bereiche miteinander verknüpft. Man spricht deshalb statt von Kristalliten hier lieber von Mizellen und von einer mizellaren Netzstruktur. Die Orientierung der Mizellen erfolgt also durch eine Deformation der vernetzten Struktur durch äußere Zugkräfte.

In den kristallinen Bereichen haben wir zwei Arten von Kräften zu unterscheiden: Hauptvalenzkräfte innerhalb der Kettenmoleküle und Nebenvale n zkräfte zwischen ihnen. Aber auch die letzteren sind wiederum differenziert. Die Moleküle bzw. ihre monomeren oder dimeren Bausteine sind durch stärkere Nebenvale n zen zu Rostebenen zusammengebunden, während der Zusammenhalt der Rostebenen untereinander geringer ist. Diese Unterschiede sind vor allem bei den vollsynthetischen Stoffen (Nylon, Perlon u. a.) ausgeprägt. Hier sind die Moleküle innerhalb der Rostebenen durch Wasserstoffbindungen zusammengehalten, die Rostebenen untereinander dagegen nur durch die Dispersionskräfte zwischen den paraffinartigen Ketten. Anders bei der wiederausgefällten Zellulose. Hier besteht nach dem Kristallmodell keine andere Möglichkeit, als die Wasserstoffbindungen zwischen den Spaltebenen anzunehmen. Die Glukoseringe stehen senk-

recht zu den Spaltebenen, so daß die Moleküle in diesen Ebenen durch die Dispersionskräfte zwischen den Ringen zusammengehalten werden. Und diese können bei dem Abstand von 4 Å wohl in die Größenordnung der Wasserstoffbindungen kommen, während sie andererseits weniger störungsanfällig sind, insbesondere gegen Wasser.

Diese Rostebenen oder Spaltebenen treten naturgemäß bevorzugt als Begrenzungsflächen der Kristallite auf. Sie können daher beim Orientierungsvorgang durch Verstreckung eine besondere Rolle spielen, gleichgültig, ob dieser in erster Linie durch eine Eindrehung der Ebenen in die Dehnungsrichtung (Zellulose) oder durch Abgleiten der Rostebenen entlang der Dehnungsrichtung (Perlon) zustandekommt. Eine gute Einstellung dieser ausgezeichneten Flächen in die Dehnungsrichtung („planare Orientierung“) braucht nun keineswegs mit einer gleich guten Einstellung der Kristallitachsen oder Molekülachsen verbunden zu sein. Als Maß für die Quantität der Orientierung hat aber natürlich die Streuung der Kristallitachsen um die Faserachse („achsiale Orientierung“) zu gelten. Die Berücksichtigung des Umstandes, ob und wie weit dabei die Blättchenfläche vor den anderen achsenparallelen Flächen bevorzugt ist, gibt dann — wie wir sehen werden — einen wichtigen Hinweis auf die Qualität der Orientierung.

Unter diesen Umständen kann es auch nicht gleichgültig sein, welche Kristallfläche für die Orientierungsmessung benutzt wird. Wenn man z. B. bei Zellulose so undurchsichtige Fälle fand wie das Auftreten extrem verschiedener Festigkeiten bei Fasern mit gleicher Orientierung, so lag das daran, daß man gerade die Blättchenfläche für die Orientierungsmessung heranzog. Abb. 1 soll hierzu erläutern, daß die Lage der Kristallitachsen noch völlig unbestimmt sein kann, wenn der Reflex der Blättchenfläche auch eine sehr vollkommene Orientierung anzeigt. Denn wenn auch die Normalen der Blättchenflächen alle übereinstimmend senkrecht zur Faserachse stehen, so können diese Flächen in ihren Ebenen doch noch beliebig verdreht sein.

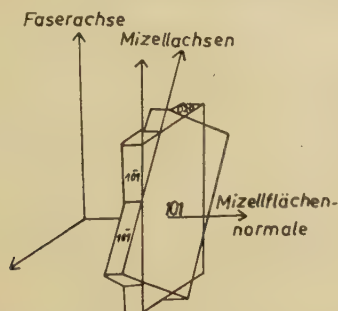


Abb. 1 Unbestimmte Lage der Kristallitachsen bei vollkommener Orientierung der Blättchenflächen bei Hydratzellulose (nach Kast u. Prietzschk [11])

I. Die Quantität der Orientierung

a) Bestimmung aus der Halbbreite eines Äquatorreflexes.

In dem Röntgendiagramm eines polykristallinen Präparates, dessen Kristallite völlig regellos liegen, so daß ihre Achsen über alle Richtungen des Raumes gleichmäßig verteilt sind, ist auch die Intensität auf den Interferenzringen ringsherum völlig gleichmäßig. Liegen die Kristalle dagegen vollkommen ausgerichtet, so finden sich die Ringe zu zwei (oder im allgemeinsten Falle auch vier) Punkten zusammengeschrumpft, die symmetrisch zum Nullstrahl liegen. Zeigen die Kristallite schließlich größere oder kleinere Schwankungen um die Vorzugsrichtung, so werden längere oder kürzere Sektoren erhalten. So steht die Intensitätsverteilung längs des Interferenzkreises (azimutale Intensitätsverteilung) in direktem Zusammenhang mit der Richtungsverteilung der Normalen der betreffenden Kristallfläche. Die vom Meridian aus gemessene Intensitätsverteilung $F(\beta)$ entlang eines Meridianreflexes mißt also die Richtungsverteilung der Normalen der zugehörigen diatropen, d. h. zur Kristallitachse senkrechten Flächen und damit die Richtungsverteilung dieser Achsen selbst. Andererseits gibt die vom Äquator aus gemessene Intensitätsverteilung $F(\alpha)$ eines Äquatorreflexes die Richtungsverteilung der Normalen der zugehörigen paratropen, d. h. zur Kristallitachse parallelen Fläche wieder.

Zur Messung der Richtungsverteilung $J(\vartheta)$ der Kristallitachsen um die Faserachse wäre daher die Verwendung eines Meridianreflexes das Gegebene. Aus Intensitätsgründen aber hat man bei Zellulose bisher meist einen Äquatorreflex benutzt, und zwar — ohne zunächst von ihrer besonderen Bedeutung zu wissen — gerade den Reflex A_0 der Blättchenfläche (101). Möglich ist die Bestimmung der Achsenverteilung aus der azimutalen Intensitätsverteilung eines Äqua-

torreflexes aber nur, wenn die Kristallite wie zylindrische Stäbchen orientiert werden, wenn also die orientierende Kraft nur auf die Kristallitachsen, nicht aber zusätzlich auch auf eine bevorzugte Fläche wirkt. Man muß daher prüfen, ob die verschiedenen Äquatorreflexe übereinstimmende azimutale Intensitätsverteilungen zeigen. In diesem Falle, und nur in diesem Falle, kann die Richtungsverteilung $J(\vartheta)$ der Kristallitachsen um die Faserachse aus der Intensitätsverteilung $F(\alpha)$ eines Äquatorreflexes um den Äquator abgeleitet werden (nach O. Kratky¹⁾):

$$F(\alpha) = \int_{\alpha}^{\pi/2} \frac{I(\vartheta) \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta}{\sqrt{\sin^2 \vartheta - \sin^2 \alpha}} \quad (\text{mit } \cos \vartheta = \cos \vartheta \cdot \cos \alpha, \vartheta \text{ Braggscher Winkel}).$$

Von der umständlichen Bestimmung der vollen Richtungsverteilungskurve nimmt man in der Praxis aber meist Abstand und begnügt sich statt dessen damit, die Schärfe der Richtungsverteilung durch die Halbbreite der Intensitätsverteilungskurve, d. h. durch die Angabe des Winkels α_h , zu charakterisieren, bei dem die Intensität des Reflexes auf den halben Maximalwert abgesunken ist. Um die Zulässigkeit dieses Verfahrens zu prüfen, hat Verf. kürzlich gemeinsam mit Pawlowski¹³⁾ den Zusammenhang zwischen der Halbbreite ϑ_h der Richtungsverteilungskurve $J(\vartheta)$ und der Halbbreite α_h der Intensitätsverteilungskurve $F(\alpha)$ berechnet. Unter der genannten Voraussetzung, daß verschiedene Äquatorreflexe dieselbe Intensitätsverteilungskurve liefern, und unter der zusätzlichen Voraussetzung der Rechnung, daß es sich bei $J(\vartheta)$ um eine Gaußsche Verteilung handelt, sind, wie Abb. 2 zeigt, bis zu Beträgen von etwa 30° beide Halbbreiten miteinander identisch. Erst bei

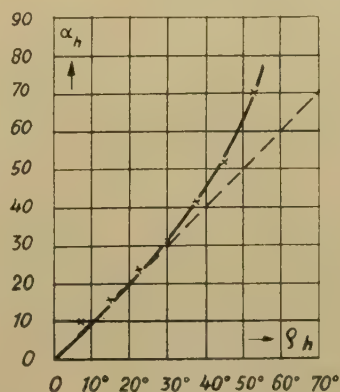


Abb. 2 Zusammenhang zwischen der Halbbreite ϑ_h der Richtungsverteilung der Kristallitachsen und der Halbbreite α_h eines Äquatorreflexes (nach Kast und Pawlowski [13])

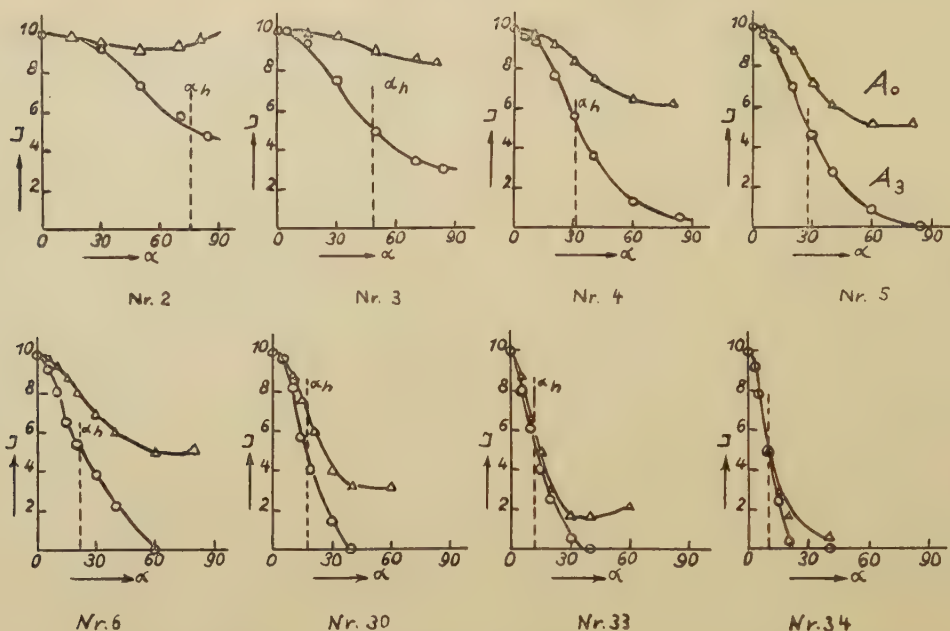


Abb. 3 Gegenüberstellung der Intensitätskurven der beiden Äquatorreflexe A_0 (untere Kurven) und A_3 (obere Kurven) Hermanscher Modellfäden unter verschiedenen Streckbedingungen (nach Hermans und Kratky [4])

größeren Richtungsschwankungen, wie sie bei Orientierungsmessungen kaum auftreten, nimmt α_h schneller zu als ϱ_h .

Die Unterschiede in den Intensitätskurven zweier Äquatorreflexe treten naturgemäß am stärksten in Erscheinung, wenn es sich, wie bei den Zellulose reflexen A_0 (101) und A_3 ($10\bar{1}$), um die Blättchenfläche und eine dazu nahezu senkrechte Fläche handelt. Abb. 3 zeigt, wie verschieden die Intensitätskurven in solchem Falle sein können (untere Kurven A_0 , obere A_3). Besonders große Unterschiede zeigen sich in den Diagrammen Nr. 2–6; sie entsprechen Hermansschen Modellfäden, die in lufttrockenem Zustand um 17, 41, 63, 89 und 96% gedehnt wurden. Das Diagramm Nr. 30 dagegen, in dem die beiden Kurven schon weniger stark voneinander abweichen, wurde an einem Modellfaden erhalten, der noch vorm Trocknen, also in frischgequollenem Zustand, um 118% gedehnt wurde. In den Diagrammen Nr. 33 und 34 schließlich, die von Modellfäden herühren, die sogar noch vor ihrer Umwandlung, also im Xanthogenatzustand, um 100 bzw. 120% verstreckt wurden, fallen die Kurven der beiden Äquatorreflexe praktisch zusammen. Nur in dem Falle also, daß die Verstreckung in einem sehr frühen Faserzustand erfolgt, verläuft die Orientierung wie eine Stäbchenorientierung (uniachsale Orientierung). Schon im regenerierten, je-

doch noch frisch gequollenen Zustand, aber und erst recht im trockenen Zustand, zeigt sich eine Bevorzugung der Blättchenfläche vor den anderen paratropen Flächen. Unter diesen Umständen kann die Halbbreite des Blättchenreflexes keinen Zusammenhang mehr mit der Richtungsverteilung der Kristallitachsen, sondern nur noch mit der der Blättchenflächen (planare Orientierung) haben.

Bei Perlon und Nylon ist die Messung der Blättchenorientierung nur mit einer gewissen Einschränkung möglich, weil der Reflex der Rostebenen (020) hier von dem der Fläche (220) untrennbar überlagert wird. Immerhin ist (020) aber die — etwa dreifach — stärkere Komponente des Doppelreflexes.

Schließlich muß noch erwähnt werden, daß die Messung der Halbbreite eines Äquatorreflexes die Abtrennung des von den betreffenden Netzebenen herrührenden Interferenzberges von dem der diffusen Streuung der nichtkristallisierten Gebiete entstammenden Untergrund zur Voraussetzung hat. Dabei zeigt sich, daß auch die Untergrundschwärzung am Äquator ein Maximum aufweist, und daß seine azimutale Halbbreite von derselben Größenordnung, aber meist um ein Geringes größer ist als die des Reflexes. Abb. 4 gibt diese Verhältnisse für eine Kupferseide wieder. Wie zu erwarten ist, zeigen also die nichtkristallinen Zwi-

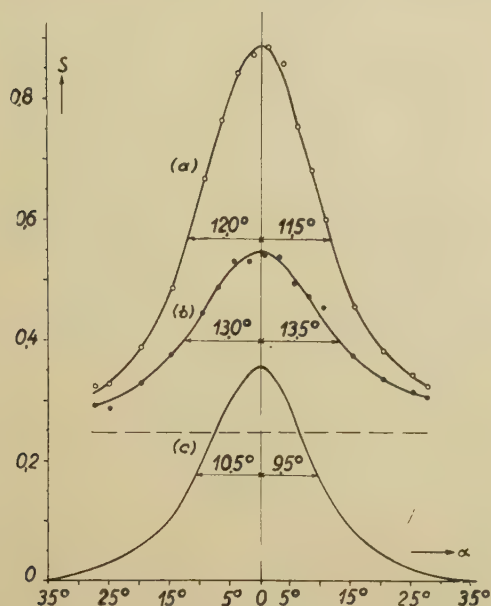


Abb. 4 Azimutale Schwärzungskurven des A_0 -Reflexes einer Kupferkunstseide. a) Gesamtschwärzung, b) Untergrundschwärzung, c) Reflexschwärzung (nach Kast u. Prietzsch [11])

schengebiete eine Orientierung, die hinter der der Kristallite nur wenig zurückbleibt.

b) Bestimmung aus der Schwankungsbreite zweier Äquatorreflexe

Eine Aussage über die Richtungsverteilung der Achsen kann man, unabhängig davon, ob die Orientierung mehr Stäbchen- oder mehr Blättchencharakter hat, mit Hilfe der azimutalen Intensitätsverteilung zweier Äquatorreflexe in dem Spezialfalle gewinnen, daß zwei nahe aufeinander senkrecht paratrope Flächen zur Verfügung stehen. Ein solcher Fall liegt bei Hydratzellulose vor. So gelangten J. J. Hermans, P. H. Hermans u. Mitarbeiter⁷⁾ unter Ausnutzung der wechselseitigen Senkrechtstellung der Kristallitachsen und der Lote auf den Flächen (101) und (101) zu einer Beziehung zwischen den Schwankungen β der Kristallitachsen um die Faserachse und den Schwankungen α_0 und α_3 der genannten Flächennormalen um die Senkrechten auf der Faserachse:

$$\overline{\sin^2 \beta} = \overline{\sin^2 \alpha_0} + \overline{\sin^2 \alpha_3}.$$

Die Größen $\overline{\sin^2 \alpha_0}$ und $\overline{\sin^2 \alpha_3}$ können dabei aus der azimutalen Intensitätsverteilung $F(\alpha)$ der Reflexe A_0 und A_3 (der dazu von A_4 abgetrennt werden muß) abgeleitet werden:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \frac{\int_0^{\pi/2} F(\alpha) \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha}{\int_0^{\pi/2} F(\alpha) \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha}.$$

So gelingt es im Spezialfall der Hydratzellulose, mit Hilfe der Ausmessung von zwei Äquatorreflexen, wenn auch nicht die Richtungsverteilung der Kristallite in explizite, so doch das mittlere Schwankungsquadrat des $\sin$ des Richtungswinkels zwischen Kristallitachse und Faserachse zu bestimmen. Damit aber ist zugleich die Möglichkeit der röntgenographischen Bestimmung desselben Orientierungsfaktors gegeben, den Hermans u. Platzek³⁾ schon mit Hilfe optischer Daten definiert haben.

Dieser Orientierungsfaktor f_0 hat die Bedeutung des Verhältnisses der tatsächlichen Doppelbrechung einer Faser zu der bei ideal-vollkommener Orientierung erreichbaren. Andererseits läßt er sich auch durch den mittleren Winkel der Orientierung ausdrücken:

$$f_0 = 1 - \frac{3}{2} \cdot \overline{\sin^2 \beta}_m.$$

Mit Hilfe der röntgenographischen Messung von $\overline{\sin^2 \beta}$ läßt sich also ein entsprechender Orientierungsfaktor f_x definieren:

$$f_x = 1 - \frac{3}{2} \cdot \overline{\sin^2 \beta},$$

und damit ist für Hydratzellulose ein rationelles Maß der Quantität der Orientierung gefunden, das beim Fehlen jeder Orientierung den Wert Null und bei ideal-vollkommener Orientierung den Wert Eins annimmt.

Es ist aber zu berücksichtigen, daß der in f_0 eingehende mittlere Orientierungswinkel sich auf die gesamte Fasersubstanz, also kristalline und nicht-kristalline Anteile bezieht, der in f_x eingehende dagegen nur auf die kristallinen. Wenn die Orientierung beider Anteile gleich vollkommen ist, müssen beide Faktoren übereinstimmen; bleibt dagegen die Orientierung der nicht-kristallinen Gebiete hinter der der kristallinen zurück, so muß f_x größer gefunden werden als f_0 . Tatsächlich findet sich das Verhältnis f_0/f_x bei Kunstfasern kleiner als 1, und zwar ist es am kleinsten bei beginnender Orientierung, holt dann aber mit wachsender Orientierung regelmäßig auf. Tab. 1 gibt dafür einige Beispiele. Dabei zeigt Lilienfeldseide als Ausnahme $f_0 = f_x$, praktisch unabhängig von der Verstreckung.

Tabelle 1

Verhältnis des optischen und des röntgenograph. Orientierungsfaktors (nach P. H. Hermans [9,10])

Faser		f_0	f_x	f_0/f_x
Viskose-Modellfäden				
Verstreckung	4 %	0,035	0,065	0,585
(als Xanthogenat)	25 %	0,275	0,37	0,75
	62 %	0,61	0,73	0,84
	89 %	0,79	0,89	0,89
	113 %	0,905	0,90	1,00
Viskose-Seide				
Verstreckung	10 %	0,535	0,78	0,62
	80 %	0,745	0,89	0,76
	120 %	0,88	0,91	0,88
Lilienfeld-Seide				
Verstreckung	a %	0,82	0,82	1,00
	b %	0,855	0,875	0,98
	c %	0,93	0,94	0,99

c) Bestimmung aus der Halbbreite eines Meridianreflexes

Um aber auch dort, wo die kristallographischen Voraussetzungen für das vorgenannte Verfahren nicht gegeben sind, einen vom Charakter der Orientierung unabhängigen Einblick in die Richtungsverteilung der Kristallitachsen zu erhalten, bleibt nichts anderes übrig, als einen Meridianreflex heranzuziehen. Vor allem aber wird durch diese Methode die Richtungsverteilungskurve in ihrem ganzen Verlauf der Messung zugänglich. Das gelingt jedoch nur durch den Kunstgriff, das Faserbündel bei der Aufnahme nicht in der üblichen senkrechten Stellung zum einfallenden Röntgenstrahl zu belassen, sondern es um den Bragg'schen Winkel des Meridianreflexes, den man vermessen will, gegen den Primärstrahl zu neigen. Tut man das nicht, so hat die Umrechnung der vom Meridian aus gemessenen Intensitätsverteilung $F(\beta)$ des Reflexes in die Richtungsverteilung $J(\varrho)$ der Kristallitachsen mit Hilfe der Winkeltransformation $\cos \varrho = \cos \vartheta \cdot \cos \beta$ zu erfolgen. Damit entspricht aber dem Zenitpunkt $\beta = 0$ auf dem Film nicht $\varrho = 0$ oder Parallelstellung von Kristallitachse und Faserachse, sondern $\varrho = \vartheta$. Danach kommen also nur die Kristallite zur Reflexion, deren Achsen einen Winkel $\varrho > \vartheta$ mit der Faserachse einschließen. Die Intensität des Reflexes erscheint also geschwächt und die Richtungsverteilungskurve gleichfalls nur für Winkel $\varrho > \vartheta$ erfassbar.

Beides wird nun vermieden, wenn man das Faserbündel um den Winkel ϑ gegen

den Primärstrahl neigt. Die Transformationsgleichung wird dann (nach dem Verf.)¹¹⁾ $\sin \varrho/2 = \cos \vartheta \cdot \sin \beta/2$, so daß sich nun die Winkel $\varrho = 0$ und $\beta = 0$ entsprechen. Die Intensität bleibt aber trotzdem noch einigermaßen unbefriedigend, insbesondere wenn man die Meridianreflexe (020) bei Zellulose und (002) bei Perlon benutzt; und der letztere nimmt beim Tempern (Vergüten) der Borsten oder Fasern noch weiter an Intensität ab, die sich dabei in die 7. Schichtlinie verschiebt, ein Anzeichen für die bessere Ausbildung des Gitters der C-Atome. Bei den 4. Ordnungen andererseits sind die Winkelkorrekturen etwas größer und die Abtrennung von benachbarten Schichtlinienreflexen etwas mühsamer.

Einige nach diesem Verfahren gewonnenen Richtungsverteilungskurven zeigt Abb. 5, und zwar von links nach rechts die Kurven für kommerzielle Viskoseseide, Kupferseide und Fortisanseide. Da die Flächen unter den Kurven auf gleiche Größe gebracht wurden, geben schon ihre Höhen ein Bild für die verschiedene Vollständigkeit der Orientierung. Aber auch die Kurvenformen lassen z. B. bei Viskose (a) und bei Kupferseide (b) deutliche Unterschiede erkennen. Auch bei Fasern, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurden, findet man unter Umständen verschiedene Kurvenformen. So werden auch bei Kupferseide annähernd dreieckige Kurven erhalten, wenn außerhalb des Trichters noch eine Nachstreckung vorgenommen wurde. Diesen beiden Seiden gegenüber fällt die besondere Schärfe der Richtungsverteilungskurve der englischen Fortisanseide auf, die als Azetatseide gesponnen und nachträglich zu Hydratzellulose verseift wird. Das Entfernen der voluminösen Azetylgruppen gibt dabei unter geeigneten Bedingungen offenbar Gelegenheit zu einer nachhaltigen Verbesserung der Orientierung. Eine gleich gute Achsenorientierung findet sich bei Perlonfasern

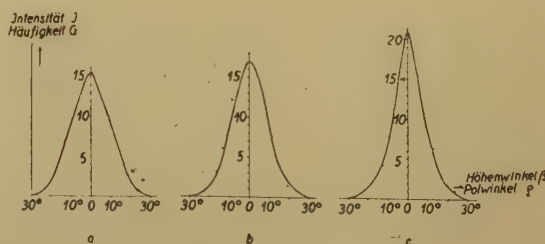


Abb. 5 Richtungsverteilungskurven der Kristallitachsen für Viskoseseide, Kupferseide u. Fortisanseide (nach Kast und Prietzschk [11])

und -borsten. Die Richtungsverteilungskurve, die an einer normal ausgestreckten Perlonborste gewonnen wurde, fand sich mit der an Fortisanseide erhaltenen praktisch identisch.

Um den Richtungsverteilungskurven ein quantitatives Maß für die Orientierung zu entnehmen, ist es naheliegend, die nach obigen aus Äquatorreflexen nur unter besonderen Bedingungen erhältliche mittlere Schwankung $\overline{\sin^2 \beta}$ der Achsen direkt zu berechnen. Hermans⁷⁾ gibt dafür folgende Formel:

$$\overline{\sin^2 \beta} = \frac{\int_0^{\pi/2} F(\beta) \cdot \sin^2 \beta \cdot d\beta}{\int_0^{\pi/2} F(\beta) \cdot \sin \beta \cdot d\beta}$$

Dieses rationelle Maß für die Orientierung ist damit zugänglich für alle Faserstoffe, in deren Röntgendiagrammen Meridianreflexe auftreten, deren Kristallite also ein monoklines Gitter besitzen. Das ist bei nativer und wiederausgefällter Zellulose und bei Perlon, nicht aber bei Nylon der Fall, soweit man seinen kristallinen Hauptanteil betrachtet. Es gibt aber auch eine monokline Nylonmodifikation, die stets in einer Menge vertreten ist, die solche Orientierungsmessungen gestatten sollte.

Dieser wohldefinierten Größe $\overline{\sin^2 \beta}$ und $f_x = 1 - \frac{3}{2} \cdot \overline{\sin^2 \beta}$ gegenüber sind aber die Halbbreiten nicht nur einfacher zu gewinnen; sie zeigen für manche Probleme auch eine größere Spezifität. Das geht z. B. aus der Tab. 2 für die oben abgebildeten

Tabelle 2

Verschiedene Maße für die Achsenorientierung
(nach Kast u. Prietzschk [11])

	Halbbreite β_h	Integral- breite β_i	Schwankung $\overline{\sin^2 \beta}$	Orientier- Faktor f_x
Viskoseide (a)	8,0°	8,8°	0,045	0,932
Kupferseide (b)	10,5°	11,1°	0,050	0,925
Fortisanseide (c)	12,0°	12,3°	0,052	0,922

Verteilungskurven hervor. Es ist daher in vielen Fällen sicher praktisch, die azimutale Halbbreite β_h eines Meridianreflexes, die mit der Halbbreite ρ_h der Richtungsverteilungskurve der Kristallitachsen identisch ist, wenn man die oben genannten Aufnahme-

bedingungen beachtet, als Maß für die Achsenorientierung oder die Quantität der Orientierung schlechthin zu nehmen.

II. Die Qualität der Orientierung

a) Bestimmung aus den Halbbreiten des Äquatorreflexes der Blättchenfläche und eines Meridianreflexes

Aus der Schärfe der Richtungsverteilung der Kristallitachsen um die Faserachse geht wohl der Grad oder die Quantität der Orientierung hervor; es bleibt aber noch offen, welcher Art der Orientierungszustand ist, d. h. ob eine uniachsale Orientierung vorliegt, bei der die Streckkräfte nur auf die Kristallitachse einwirken, oder eine Blättchenorientierung, bei der die Lage der Blättchenfläche zusätzlich beeinflusst wird, oder schließlich eine uniplanare Orientierung, bei der Kräfte ausschließlich auf die Blättchenfläche ausgeübt werden. Da diese Zustände die praktische Brauchbarkeit der Kunstfasern aber weitgehend mitbestimmen, muß ihre Erfassung durch eine weitere Orientierungszahl erfolgen, die man Qualitätszahl nennen kann. Diese setzt die Richtungsverteilung der Normalen auf der Blättchenebene (Ansichtsfläche einer Streichholzsachtel) zweckmäßig ins Verhältnis zu der Richtungsverteilung der Achsen (Streichhölzchen) oder zur Verteilung der Normalen der auf der Blättchenebene senkrechten Fläche (Reibfläche).

Verf.¹¹⁾ benutzte dazu die Halbbreiten α_h und β_h , die in der oben beschriebenen Weise gewonnen wurden. Beim Vorliegen einer uniachsialen Verteilung entspricht dann einer bestimmten Orientierung der Blättchenflächen oder einer bestimmten Halbbreite α_h eine ebenso gute Orientierung der Achsen, d. h. eine ebenfalls kleine Halbbreite β_h , während bei einer Bevorzugung der Blättchenebenen die zugehörige Achsenorientierung geringer, β_h also größer ist und beim Vorliegen einer uniplanaren Orientierung sogar noch ziemlich große Werte annehmen kann. Das Orientierungsverhältnis α_h/β_h hat bei uniachsialer Orientierung also seinen größten, bei uniplanarer Orientierung seinen kleinsten Wert.

Im selben Sinne ändert sich auch die textile Qualität der Fasern. Als Beispiel dafür sind in Abb. 6 die Werte des Orientierungsverhältnisses und der mittleren Bruchdehnung für einige Kupferseiden aufgetragen, die außerhalb des Trichters in verschiedener Weise behandelt wurden. Bei praktisch glei-

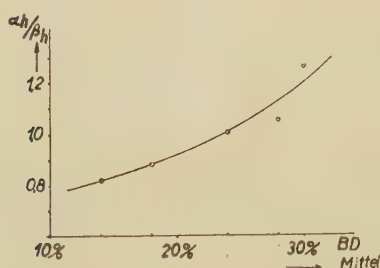


Abb. 6 Zusammenhang zwischen Orientierungsverhältnis und Bruchdehnung bei verschiedenen Kupferkunstseiden (nach Kast u. Prietzsch [11]).

cher Festigkeit steigt mit der Zunahme des Orientierungsverhältnisses die Bruchdehnung merklich an.

Es ist dann ein naheliegender Schritt, durch Zusammenfassung der Quantitätszahl und der Qualitätszahl einen Ausdruck für die Güte der Orientierung zu gewinnen. Das Produkt α_h/β_h^2 aus der Quantität $1/\beta_h$ und der Qualität α_h/β_h hat nun aber nicht nur formelle Bedeutung. Vielmehr kann es, weil die Quantität $1/\beta_h$ mit der Reißfestigkeit F_g/den einer Faser und die Qualität α_h/β_h mit ihrer Bruchdehnung parallel geht, in Analogie zum Produkt $F \cdot D$ einer Faser gesetzt werden, das als überschlägiges Maß für ihre textile Güte benutzt wird. Die Überstreckung einer Faser, d. h. eine solche Streckung, daß die Faser spröde wird und keine Dehnung mehr besitzt, bekommt daher die Bedeutung einer Streckung, die mit

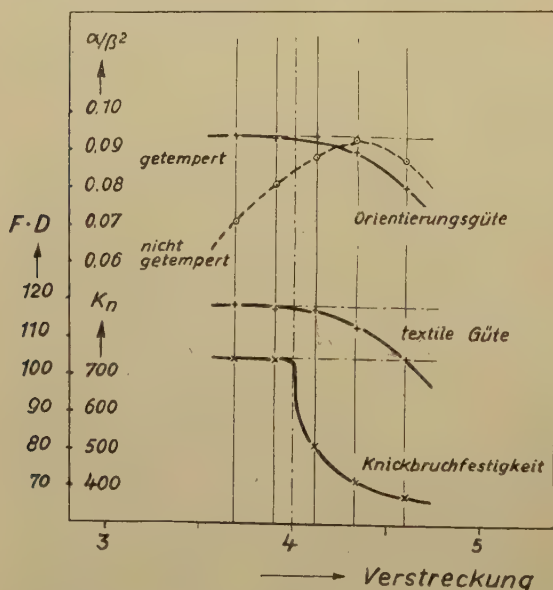


Abb. 7 Gang der Orientierungsgüte, der textilen Güte und der Querfestigkeit mit der Verstreckung bei einer Perlonborste (nach Kast u. Prietzsch [12]).

kleinem Orientierungsverhältnis, also stark bevorzugter Blättchenorientierung verläuft.

Abb. 7 zeigt einen solchen Fall von der Verstreckung einer Perlonborste. Oberhalb des Streckfaktors 4 nimmt der Blättchencharakter der Verstreckung zu, die Orientierungsgüte also ab und damit auch die textile Güte und insbesondere die Querfestigkeit, die hier durch die Knickbruchzahl gemessen wurde. Die Halbbreite α_h wurde dem Äquatorreflex (020 / Rostebene / + 220) entnommen, die Halbbreite β_h in der angegebenen Weise fokussierten Aufnahmen des Meridianreflexes (002).

Zugleich läßt die Abb. 7 auch einen Einblick in die Vorgänge zu, die sich bei der Temperung der Borsten abspielen, die üblicherweise im Anschluß an die Verstreckung vorgenommen wird. Alle ausgezogenen Kurven beziehen sich auf solche getemperte Borsten; für die Orientierungsgüte ist aber auch die Kurve für die nichtgetemperten Proben gestrichelt eingezeichnet worden. Daraus geht hervor, daß im Bereich dreifacher bis vierfacher Verstreckung durch die Temperung eine Verbesserung der Orientierungsgüte herbeigeführt wird, die daher rührt, daß die achsiale Orientierung, die beim Verstrecken zunächst hinter der planaren Orientierung zurückgeblieben ist, beim Tempern aufholt. Der Zustand, in dem die Blättchenebenen schon weitgehend, die Achsen aber noch nicht in entsprechendem Maße parallel zur Streckrichtung orientiert sind, ist also mit inneren Spannungen verbunden, die sich beim Tempern ausgleichen können.

Die zahlenmäßige Aussage der „Orientierungsgüte“ hat sich als so genau erwiesen, daß mit ihrer Hilfe noch kleinste willkürliche oder unwillkürliche Änderungen im Herstellungsgang der Kunstfasern erfaßt werden können, deren Effekte bei der textilen Prüfung in der Streuung der Meßwerte untergehen.

b) Bestimmung aus den Schwankungsbreiten zweier paratropen Flächen (Blättchenfläche und dazu senkrechte Fläche).

Auch die Orientierungsmessungen von Hermans⁷⁾ an Zellulosefasern lassen die Berechnung einer entsprechenden Qualitätsgröße zu¹⁴⁾. Nach $\sin^2 \beta = \sin^2 \alpha_0 + \sin^2 \alpha_3$ oder $f_x = 1 - \frac{3}{2} \cdot (\sin^2 \alpha_0 + \sin^2 \alpha_3)$ kommt es für die Quantität der Orientierung hier nur auf die Summe der Schwankungsbreiten der Blätt-

chenfläche 101 (Reflex A_0) und der zu ihr senkrechten Fläche 101 (Reflex A_3) an. Für die verschiedenen Qualitäten verteilt sich der Anteil aber in verschiedener Weise auf die beiden Summanden. Wenn man daher $P_v = \sin^2 \alpha_0 / \sin^2 \alpha_3$ als paratropes Verhältnis einführt, so gilt bei uniachsialer Orientierung infolge der definitionsgemäß gleichen Richtungsverteilung aller paratropen Flächen $\sin^2 \alpha_0 = \sin^2 \alpha_3$, also $P_v = 1$, für Blättchenorientierung infolge Bevorzugung der Einstellung der Blättchenfläche $\sin^2 \alpha_0 < \sin^2 \alpha_3$ und damit $P_v < 1$, und im Grenzfalle der uniplanaren Orientierung schließlich $\sin^2 \alpha_0 = 0$, $\sin^2 \alpha_3 > 0$ oder $P_v = 0$.

Näheres hierüber bringt eine demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende gemeinsame Arbeit von P. H. Hermans und dem Verfasser¹⁴⁾. Danach können nach verschiedenen Verfahren hergestellte Kunstseiden beim gleichen Orientierungsgrad sehr unterschiedliche Werte des paratropen Verhältnisses P_v zeigen.

Erste Einblicke in diese Verhältnisse sind schon möglich, wenn außer dem Reflex der Blättchenfläche ein weiterer Äquatorreflex zwar nicht der zur Blättchenebene senkrechten, aber doch einer dazu genügend ($60-120^\circ$) geneigten paratropen Fläche zur Verfügung steht. Das ist z. B. beim Nylon und beim Perlon der Fall, wo die zu den beiden Hauptreflexen gehörigen Flächen (200) und (020 Blättchenfläche) + (220) den Winkel $\gamma \approx 65^\circ$ einschließen. Man kann hier der verschiedenen Sichellänge dieser beiden Reflexe oft schon ohne lange Messung und Auswertung interessante Aussagen über Lagen der Kristallitachsen und der Blättchenebenen entnehmen.

3. Die Erzeugung der Orientierung durch Verstreckung

Bei der grundlegenden Bedeutung des Streckvorganges für die Herstellung von Kunstfasern steht naturgemäß das Problem des Zusammenhanges zwischen der Verstreckung und der Orientierung seit den ersten Messungen der Orientierung mittels Röntgenstrahlen bis heute noch im Mittelpunkt des Interesses. Wir wollen mit den theoretischen Vorstellungen über diesen Zusammenhang beginnen.

Es möge hier genügen, die Kratky-schen¹⁾²⁾⁵⁾ Theorien der affinen Verzerrung zu berücksichtigen, die nicht nur für freischwebende Mizellen, sondern auch für ver-

netzte Systeme Gültigkeit haben sollen. Dabei sind gleichfalls mit Kratky⁶⁾ zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Stäbchenorientierung. Hier soll es sich um einachsige, rotationssymmetrische Teilchen handeln, bei denen die affine Verzerrung des Raumes nur auf die Lage der Achsen einwirkt.

2. Blättchenorientierung. In diesem Falle sollen die Teilchen ebenfalls einachsig sein, aber eine besonders ausgebildete paratrophe (zur Achse parallele) Fläche besitzen, so daß sie langgestreckten Blättchen gleichen, und infolgedessen außer der Bewegung ihrer Achsen auch die Bewegung ihrer Blättchennormalen als Folge der affinen Verzerrung des Raumes berücksichtigt werden muß.

a) Vergleich der berechneten und gemessenen Halbbreite-Parameter.

In beiden Fällen, ob die Kristallite nun Stäbchenform oder Blättchenform haben, stimmt die Bewegung ihrer Achsen infolge der affinen Verzerrung des Raumes überein. Danach berechnet Kratky¹⁾ die azimutale Schwärzungsverteilung längs eines Meridianreflexes zu

$$F(\beta) = \tau \cdot \frac{v^3}{[1 + (v^2 - 1) \sin^2 \beta]^{3/2}}$$

mit v Verstreckung $= l/l_0$, β Azimutwinkel (vom Meridian aus gemessen).

Im Falle der Stäbchen sollen die Kristallite um ihre Achsen frei drehbar sein. Infolgedessen muß für die Berechnung der azimutalen Schwärzungsverteilung längs eines Äquatorreflexes über alle Lagen der betreffenden achsenparallelen Fläche integriert werden, die sich ergeben, wenn die Achsenrichtung β einen Kegel um die Faserachse beschreibt und das Stäbchen gleichzeitig und willkürlich um seine Achse rotiert. Das führt auf einen komplizierten Ausdruck, der aber auf ein elliptisches Integral in Normalform zurückgeführt werden und danach numerisch integriert werden kann:

$$F(\alpha) = J \cdot \frac{v^{-3/2}}{1 - K^2} \int_0^1 \sqrt{\frac{1 - K'^2 x^2}{1 - x^2}} \cdot dx$$

mit $x^2 = \cos^2 \varrho$, $k^2 = \frac{v^3 - 1}{v^3} \cdot \cos^2 \alpha$, $\cos \varrho = \cos \vartheta \cdot \cos \alpha$.

Bei der Orientierung von Blättchen dagegen fällt die Rotation der Teilchen um ihre Achse dadurch fort, daß Kratky⁵⁾ die Einwirkung der affinen Deformation auf die Normalen ihrer Blättchenflächen ebenso in Rechnung stellt wie auf ihre Achsen. Dadurch wird ein ähnlicher Ausdruck erhalten wie für $F(\beta)$:

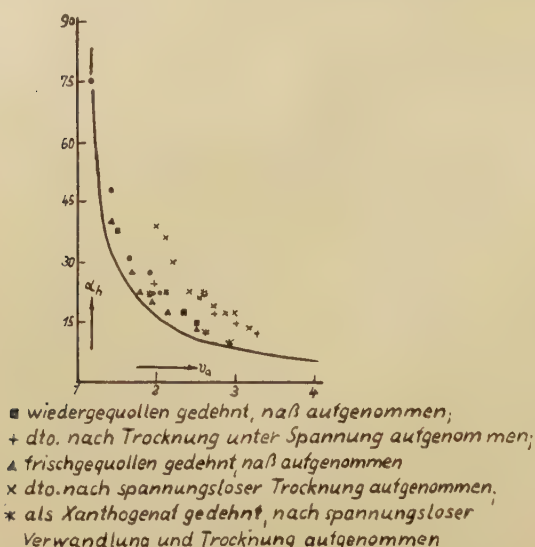


Abb. 8 Zusammenhang zwischen der Halbbreite des Reflexes A_0 und der äquivalenten Verstreckung Hermanscher Fäden [ausgezogene Kurve berechnet nach Kratky (5)]

$$F(\alpha_0) = J \cdot \frac{v^{3/2}}{[1 + (v^3 - 1) \cdot \sin^2 \alpha]^{3/2}}$$

mit α = Azimutwinkel (vom Äquator aus gemessen).

Hieraus kann die Halbbreite α_{0h} des Blättchenreflexes A_0 leicht berechnet werden:

$$\alpha_{0h} = \arcsin \left(\frac{\sqrt[3]{4-1}}{v^3-1} \right).$$

Dieser Zusammenhang zwischen der Halbbreite und der Verstreckung ist in Abb. 8 eingezeichnet. Außerdem enthält das Bild eine größere Anzahl von Meßpunkten, die bei der Verstreckung Hermanscher Fäden in den verschiedensten Zuständen gewonnen wurden. Der äquivalente Dehnungsgrad v_a soll dem orientierenden Einfluß der Entquellung bei der Verstreckung Rechnung tragen. Er berechnet sich nach den Ansätzen der affinen Deformation zu

$$v_a = v \cdot \sqrt[3]{\frac{q_0}{q}}.$$

Die Ausschaltung dieses Einflusses gelingt weitgehend. Die trocken gedehnten Fäden (+, ×) bilden zwar deutlich eine Schar für sich, doch geht das nach Hermans⁹⁾ auf den Einfluß der Trocknung zurück, den die Theorie nicht erfassen kann. Der allgemeine Charakter des theoretischen Zusammenhangs ist aber gut gewahrt. Er verläuft etwa hyperbolisch: $\alpha_{0h} \cdot v_a = \text{const.}$ Die Darstellung des Orientierungsbetrages $1/\alpha_{0h}$ gegen v_a würde daher etwa eine Gerade ergeben.

Ebenso lassen die Formeln für $F(\beta)$ und $F(\alpha)$ die Halbbreiten β_h und α_h in Abhängig-

keit von der Verstreckung berechnen. Auch hierfür ergeben sich wieder hyperbolische Kurven und damit ebenfalls lineare Zusammenhänge zwischen den Orientierungsbeträgen $1/\beta_h$ und $1/\alpha_h$ und der Verstreckung. Auch darüber wird in der angekündigten gemeinsamen Arbeit von P. H. Hermans und dem Verfasser¹⁴⁾ im einzelnen berichtet werden.

Um nun aus dem experimentellen Material, in dem $1/\beta_h$ und $1/\alpha_h$ zunächst als voneinander unabhängige Meßgrößen für die achsiale und die planare Orientierung auftreten, einen Schluß auf den Charakter des Verstreckungsvorganges im Sinne der wiedergegebenen Theorien ziehen zu können, ist es zweckmäßig, möglichst viele Größen heranzuziehen, außer den Quantitätsgrößen $1/\alpha_h$ und $1/\beta_h$ also auch die Qualitätsgrößen α_h/β_h (das Orientierungsverhältnis) und α_h/β_h^2 (die Orientierungsgüte) in Abhängigkeit von der Verstreckung darzustellen. In den Abb. 9 und 10 geben die mit Meßpunkten belegten Kurven diese vier Größen, und zwar links die Orientierungsbeträge und rechts die Orientierungsparameter, in ihrer Abhängigkeit von der Verstreckung so wieder, wie sie vom Verf.¹¹⁾ bei der Untersuchung der Streckvorgänge im Spinntrichter der Kupferseide (Abb. 9) und zwischen den beiden Bädern des Viskoseverfahrens (Abbild. 10) gefunden wurden. Dazu sind die theoretischen Kurven eingetragen, wie sie sich aus der Einwirkung einer affinen Verzerrung des Raumes auf Stäbchen (Abb. 9) und auf Blättchen (Abb. 10) berechnen¹⁴⁾.

Von quantitativen Unterschieden abgesehen, die in Ordinatenverschiebungen zum Ausdruck kommen, zeigt der qualitative Verlauf der für Kupferseide gemessenen und für Kratkys Stäbchenorientierung berechneten vier Orientierungsgrößen in Abb. 9 doch eine so weitgehende Übereinstimmung, daß man hier eine solche affine Stäbchenorientierung im Kratkyschen Sinne als annähernd gegeben ansehen darf. Alle beobachteten Kurven laufen gut parallel zu den berechneten, und insonderheit liegt die achsiale Orientierung mit etwas steilerem Verlaufe ebenso über der planaren, wie die Theorie der Stäbchenorientierung es verlangt.

Ganz anders stellt sich demgegenüber der Streckprozeß der Viskoseseide dar. Hier liegt umgekehrt die planare Orientierung mit merklich steilerem Verlauf über der achsialen. Die Verlagerung der beiden Kurven geht also weiter, als es dem Übergang vom theo-

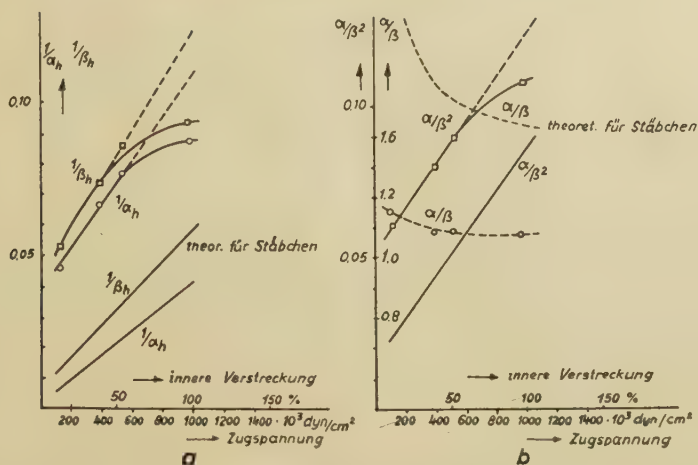


Abb. 9 Orientierungsbeträge (a) und Orientierungsparameter (b) nach Messungen am Streckprozeß im Trichter der Kupferseide und nach der Theorie der Stäbchenorientierung von Kratky [nach Hermans u. Kast (14)].

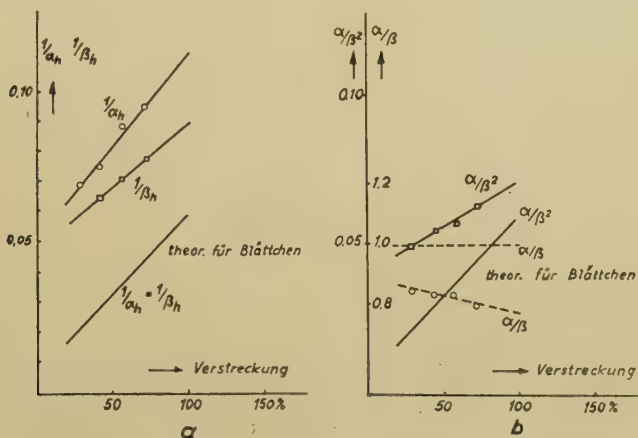


Abb. 10 Orientierungsbeträge (a) und Orientierungsparameter (b) nach Messungen am Streckprozeß der Viskoseseide und nach der Theorie der Blättchenorientierung von Kratky [nach Hermans u. Kast (14)].

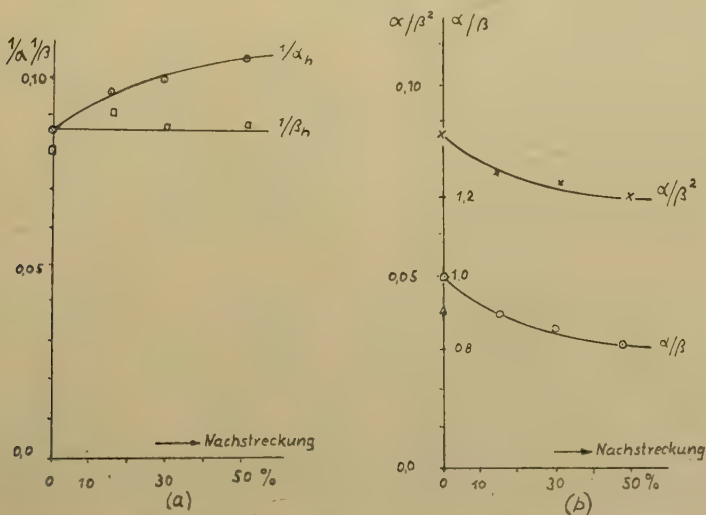


Abb. 11 Orientierungsbeträge (a) und Orientierungsparameter (b) nach Messungen am Nachstreckprozeß der Kupferseide [nach Kast u. Prietzschk (11)].

retischen Falle der Stäbchenorientierung zu dem der Blättchenorientierung entspricht; denn danach wird die Kurve für die planare Orientierung nur soweit gehoben, daß sie mit der für die achsiale zur Deckung kommt, nicht aber darüber hinaus. Dadurch liegt dann das Orientierungsverhältnis nicht auf dem theoretischen Wert 1, sondern etwas darunter und fällt mit wachsender Verstreckung noch etwas; und dadurch steigt die Orientierungsgüte etwas langsamer als berechnet an. Im großen und ganzen aber spiegeln diese Kurven für den Streckprozeß der Viskoseseide den theoretischen Fall der affinen Blättchenorientierung nach Kratky (in etwas verstärktem Maße) wieder.

Damit ergibt sich nun ein eigenartiges Problem: Der Streckvorgang des aus zwei verschiedenen Zelluloselösungen gefällten Fadens verläuft einmal nach dem Modell der Stäbchen-, das andere Mal nach dem der Blättchenorientierung. Und um nun gleich noch auf einen dritten Fall zu kommen, sei auch die Nachstreckung der Kupferseide außerhalb des Spinntrichters hier kurz dargestellt (Abb. 11). Dabei verläuft die Orientierung völlig uniplanar: Die Achseneinstellung bleibt unverändert, nur die Blättcheneinstellung wird noch verbessert, und dadurch sinken Orientierungsverhältnis und Orientierungsgüte ebenso, wie auch die textile Güte beim Nachstrecken abnimmt.

Da man nun kaum annehmen kann, daß es sich in dem einen Falle tatsächlich um stäbchenförmige und das andere Mal um blättchenförmige Mizellen handelt, muß der Grund für den unterschiedlichen Verlauf in den äußeren Bedingungen der verschiedenen Streckvorgänge gesucht werden. Und die über den Einfluß der Koagulationsgeschwindigkeit gemachten Erfahrungen deuten darauf hin, daß der Streckprozeß dann, wenn die Zähigkeit des koagulierenden Fadens langsam zunimmt, zu einem Zustand führt, wie ihn die Theorie der Stäbchenorientierung ergibt, im anderen Falle dagegen zum

Zustand der Blättchenorientierung. In dieser Hinsicht konnte nun die Auswertung neuen Versuchsmaterials von Hermans⁹⁾ einen wichtigen Beitrag liefern.

b) Vergleich der berechneten und beobachteten $\sin^2$ -Parameter

Nach Hermans⁷⁾ berechnet sich die achsiale Orientierung aus der azimuthalen Schwärzungsverteilung $F(b)$ eines Meridianreflexes zu

$$\sin^2 \beta = \frac{\int_0^{\pi/2} F(\beta) \cdot \sin^2 \beta \cdot d\beta}{\int_0^{\pi/2} F(\beta) \cdot \sin \beta \cdot d\beta},$$

wobei nach Kratky zu setzen ist:

$$F(\beta) = J \cdot \frac{v^3}{[1 + (v^3 - 1) \cdot \sin^2 \beta]^{3/2}}.$$

Dieses Integral ist bereits von Kuhn gelöst worden, so daß nunmehr $\sin^2 \beta$ sowie der Orientierungsfaktor $f_x = 1 - \frac{3}{2} \cdot \sin^2 \beta$ nach der Theorie der affinen Verzerrung in Abhängigkeit von der Verstreckung dargestellt werden können.

Abb. 12 gibt nun einen Überblick über die Übereinstimmung des theoretischen Verlaufes von f_x mit der Erfahrung. Als Abszisse ist wieder der sog. äquivalente Dehnungsgrad aufgetragen worden, um Messungen an Hermansschen Fäden verschiedenen Quellungsgrades vergleichen zu können. Die qualitative Übereinstimmung kann wieder als befriedigend angesehen werden. In quantitativer Hinsicht ergeben sich aber einige schwerer wiegende Abweichungen. Zunächst einmal verläuft die Orientierung in allen Fällen wesentlich schneller mit wachsender Verstreckung, als es nach der Theorie der Fall sein sollte. Dazu ergibt sich aber auch ein systematischer Einfluß der Viskosekonzentration: Die Orientierung erreicht bei gleicher Verstreckung umso

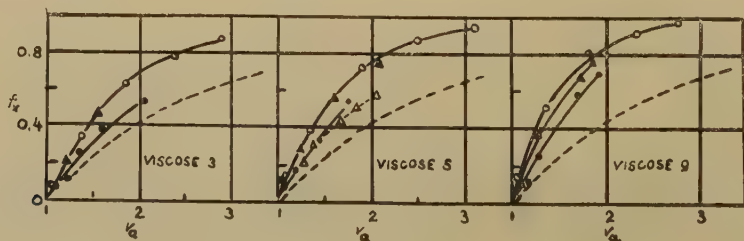


Abb. 12 Zusammenhang zwischen Orientierungsfaktor und Verstreckung bei Hermansschen Fäden verschiedener Viskosekonzentration (nach Hermans⁹⁾).

höhere Beträge, je höher die Viskosekonzentration ist. Und schließlich gelingt es nach dem theoretischen Ansatz für den äquivalenten Verstreckungsgrad auch nicht, die Kurven für die verschieden stark gequollenen Proben zur Deckung zu bringen.

Wenn aber die Qualitätsparameter der Orientierung mit in Betracht gezogen werden, so kann die Theorie doch neue wichtige Hinweise auf den Verlauf der Orientierung unter verschiedenen Bedingungen geben. Für die Stäbchenorientierung sind die Verhältnisse leicht zu übersehen. In diesem Falle ist die Schwärzungsverteilung in allen Äquatorreflexen voraussetzungsgemäß dieselbe, also $\overline{\sin^2 \alpha_0} = \overline{\sin^2 \alpha_3} = \frac{1}{2} \cdot \overline{\sin^2 \beta}$, und damit unabhängig von der Verstreckung das paratrophe Verhältnis $P_v = 1$.

Im Falle der Blättchenorientierung dagegen muß

$$\sin^2 \alpha_0 = \frac{\int_0^{\pi/2} F(\alpha) \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha}{\int_0^{\pi/2} F(\alpha) \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha}$$

unter Einsetzung des Kratkyschen Ausdruckes

$$F(\alpha_0) = J \cdot \frac{v^{3/2}}{[1 + (v^3 - 1) \cdot \sin^2 \alpha_0]^{3/2}}$$

berechnet werden. Nachdem diese Integration ausgeführt war ¹⁴⁾, konnte dann $\overline{\sin^2 \alpha_0}$ als Maß für die planare Orientierung und mit $\overline{\sin^2 \alpha_3} = \overline{\sin^2 \beta} - \overline{\sin^2 \alpha_0}$ auch das paratrophe Verhältnis

$$P_v = \frac{\overline{\sin^2 \alpha_6}}{\overline{\sin^2 \alpha_3}}$$

in Abhängigkeit von der Verstreckung berechnet werden.

Berechnet man den Verlauf des paratropen Verhältnisses in Abhängigkeit von der Verstreckung für den Fall der affinen Orientierung blättchenförmiger Mizellen, so zeigt sich, daß die bei der Verstreckung lufttrockener Hermansscher Modellfäden bei 85% rel. Raumfeuchtigkeit gemessenen Werte des paratropen Verhältnisses genau auf die berechnete Kurve fallen (Abb. 13). Hier liegt also offenbar ein Fall vor, der weitgehend nach dem Modell der Kratkyschen Blättchenorientierung verläuft.

Ihres besonders interessanten Verlaufes wegen sei die entsprechende Darstellung der Verstreckung Hermansscher Modellfäden im Xanthogenatzustand hier schon näher besprochen (Abb. 14). Von den Kurven

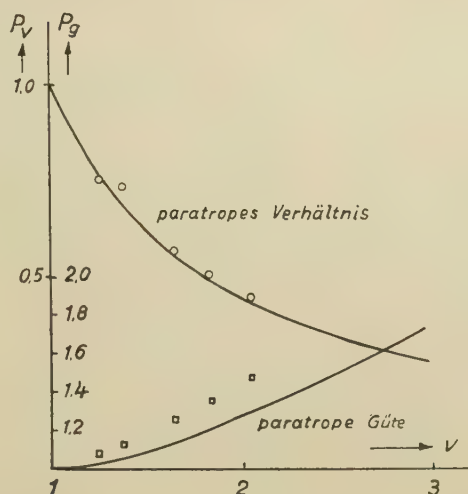


Abb. 13 Paratropes Verhältnis und paratrophe Güte in Abhängigkeit von der Verstreckung nach Messungen an luftgetrockneten Hermansschen Fäden unter 85% relativer Raumfeuchtigkeit (Meßpunkte) und nach der Theorie der Blättchenorientierung von Kratky (ausgezogene Kurven) [nach Hermans u. Kast (14)].

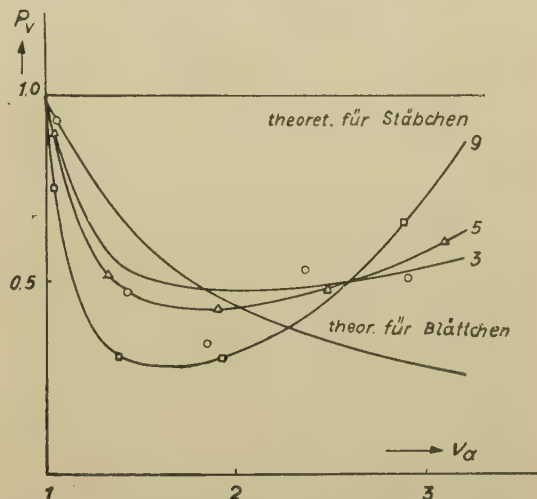


Abb. 14 Paratropes Verhältnis in Abhängigkeit von der Verstreckung nach Messungen an Hermansschen Fäden im Xanthogenatzustand und nach den Theorien von Kratky für die Orientierung von Stäbchen und von Blättchen [nach Hermans u. Kast (14)].

ohne Meßpunkte stellt die monoton fallende wieder den Verlauf des paratropen Verhältnisses nach der Kratkyschen Theorie der Blättchenorientierung dar, während die Parallele zur Abszisse seinem Werte im Falle der Stäbchenorientierung entspricht. Die experimentellen Meßpunkte und Kurven zeigen nun zunächst einen fallenden Verlauf, der qualitativ dem einer Blättchenorientierung gleicht; später aber biegen sie nach oben um und streben dem einer Stäbchenorientierung entsprechenden Werte $P_v = 1$ zu, während die theoretische Kurve für Blättchen immer weiter gegen Null absinkt.

Nach den früheren Bemerkungen über den Einfluß der Koagulationsgeschwindigkeit auf den Charakter der Orientierung könnte man dazu neigen, dieses Umschlagen des Orientierungscharakters zu verallgemeinern und die Rolle der Koagulationsgeschwindigkeit so zu deuten, daß zunächst in allen Fällen eine bevorzugte planare Orientierung auftritt, daß aber dann, wenn der Koagulationszustand noch niedrig genug ist, anschließend die achsiale Orientierung nachgeholt wird. Auf diese Weise könnte bei allen schnell verlaufenden Streckvorgängen der Zustand einer Blättchenorientierung, bei langsam verlaufenden der einer Stäbchenorientierung als Endzustand erhalten werden. Das anfängliche Voreilen der Einstellung der Blättchenfläche, das etwa der Theorie entspricht, könnte nämlich auf die Querkontraktion zurückgehen, die bei einer netzartigen Verknüpfung der Mizellen zu erwarten ist, die aber nur dann in Erscheinung treten kann, wenn die Streckzeit kleiner ist als die Relaxationszeit. In diese Richtung deutet vor allem der Umstand, daß die P_v -Kurven für Fäden aus höher konzentrierten Lösungen (Viskose 9), aus Lösungen also mit höherer intermizellarer Wechselwirkung, anfänglich merklich steiler fallen als bei kleinen Viskosekonzentrationen (Viskose 3). Bei genügend langem und langsamem Verlauf der Streckung verschwindet dann die Kopplung zwischen den Mizellen und damit auch die Querkräfte, so daß nur die Längskräfte übrig bleiben, die auf die Achsen einwirken.

Es erscheint damit als eine Angelegenheit der Viskosität, daß man bei der Kaltverreckung von Nylon und Perlon so stark bevorzugte planare Orientierungen findet, daß das Orientierungsverhältnis nur etwa 0,6 beträgt. Entsprechend zeigen auch im fertig koagulierten Zustande verreckte Zellulosefäden (z. B. bei der Streckung von Viskosefäden oder der Nachstreckung von Kupferseiden) ausgesprochen planare Orientierung ($P_v = 0,32$, $f_x = 0,85$). Kupferseide dagegen, die nur im Spinntrichter, also während ihrer langsam verlaufenden Koagulation, verreckt wurde, zeigt eher den Zustand einer Stäbchenorientierung ($P_v = 0,65$, $f_x = 0,85$) und keinerlei innere Spannungen. Günstige Bedingungen liegen auch bei der Streckung der Lilienfeldseide vor, bei der der Austauschvorgang verlangsamt und infolgedessen während der Verreckung noch viel und nur langsam durchkoagulierende plastische Masse vorhanden ist. Dabei werden $P_v = 0,67$ und $f_x = 0,88$ erreicht. Die Spitze

mit $P_v = 1,00$ und $f_x = 0,98$ hält aber die Fortisanseide, bei deren Verseifung (aus Azetatseide) und Verreckung offenbar besonders günstige Verhältnisse hergestellt werden können.

Zusammenfassung

1. Die Orientierungszustände werden durch Quantitätsangaben und durch Qualitätsangaben gekennzeichnet. Die ersteren sind durch die Streuung der Kristallitachsen um die Faserachse gegeben, die anderen berücksichtigen die Schwan-
kung der Normalen der Blättchenebenen der Kristalle im Verhältnis zu denen der Achsen.

2. Aus diesen kombinierten Angaben resultiert eine große Mannigfaltigkeit der Orientierungszustände, die durch die verschiedenen Bedingungen bei der Verreckung zustandekommen.

Als höchste Qualität findet sich der Zustand der Stäbchenorientierung nach Kratky mit guter Annäherung verwirklicht, bei der die Verreckung durch die mit ihr verbundene affine Verzerrung des Raumes nur auf die Kristallitachsen einwirkt, so daß eine uniachsiale Orientierung resultiert.

Der Zustand der Kratkschen Blättchenorientierung, bei der die affine Verzerrung eine Einstellung der Achsen und der Normalen der Blättchenebenen bewirkt, stellt dann die nächstniedrigere Qualität dar. Auch dieser Zustand ist gelegentlich in nahezu reiner Form beobachtet worden.

Vielfach aber findet sich die Qualität des Orientierungszustandes weiter erniedrigt, indem Achsen und Blättchenflächen nicht in gleichem Maße, die letzteren vielmehr bevorzugt eingestellt erscheinen. Das Extrem ist dann die uniplanare Orientierung, wie sie beispielsweise in gewalzten Folien auftritt.

Literaturverzeichnis

- 1) O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933).
- 2) O. Kratky, Kolloid-Z. **84**, 149 (1938).
- 3) P. H. Hermans u. P. Platzek, Kolloid-Z. **88**, 68 (1939).
- 4) P. H. Hermans, O. Kratky u. R. Treer, Kolloid-Z. **96**, 30 (1941).
- 5) O. Kratky, Kolloid-Z. **96**, 301 (1941).
- 6) B. Baule, O. Kratky u. R. Treer, Z. phys. Chem. B **50**, 280 (1941).
- 7) J. J. Hermans, P. H. Hermans, D. Vermaas u. A. Weidinger, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **65**, 427 (1946).
- 8) P. H. Hermans, Contribution to the Physics of Cellulose Fibres (Amsterdam 1946).
- 9) P. H. Hermans, J. J. Hermans, D. Vermaas u. A. Weidinger, J. Polymer. Sci. **1**, 389 u. 393 (1946), **2**, 632 (1947) u. **3**, 1 (1948).
- 10) P. H. Hermans, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres (Amsterdam 1948).
- 11) W. Kast u. A. Prietzschk, Kolloid-Z. **114**, 23 (1949).
- 12) W. Kast u. A. Prietzschk, unveröff. Bericht (Farbenfabriken Bayer 1949).
- 13) W. Kast u. J. Pawlowski, unveröff. Bericht (Farbenfabriken Bayer 1950).
- 14) P. H. Hermans u. W. Kast, Kolloid-Z., (erscheint demnächst).

Diskussionsbemerkungen:

Diskussionsleiter O. Kratky (Graz)

Mit 3 Abbildungen

O. Kratky, (Graz). Die Unsicherheit bei der Subtraktion des amorphen Untergrundes ist eine prinzipielle Schwierigkeit. Bisher wurde von allen Bearbeitern (vor allem P. H. Hermans, Kast und uns) angenommen, daß der Sattel zwischen A_0 und A_3 dem Untergrund entspricht. Das ist zunächst keineswegs gesichert, aber jedenfalls der plausibelste Weg.

W. Kast (Krefeld) (mit 1 Abb.). Die Schwierigkeit der Untergrundbestimmung besteht wie bei den Untergrundmessungen selbst auch bei allen Intensitätsmessungen der Äquatorreflexe. Bezüglich des Untergrundes unter dem A_0 -Reflex stehen zwei Anhaltspunkte zur Verfügung, eine Stufe, die sich vor der Erhebung des Reflexes abzeichnet, und das Minimum, das zwischen A_0 und dem Doppelreflex A_3 , A_4 liegt. Bei genügend großer Auflösung darf man annehmen, daß hier der Untergrund tatsächlich erreicht wird.

Die azimutale Abnahme des Untergrundes unter A_0 ist aber so ausgeprägt, daß sie durch die Unsicherheit der Untergrundziehung nicht in Frage gestellt werden kann. Das wird durch die beifolgende Wiedergabe einiger Schwärzungskurven für verschiedene Azimute unmittelbar unter Beweis gestellt.

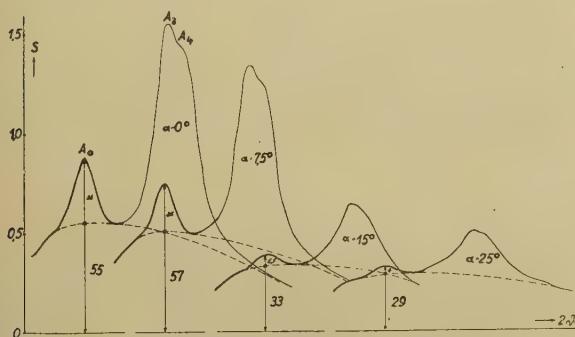


Abb. 1 Radiale Schwärzungskurven des Äquatorreflexes A_0 für verschiedene Winkel α gegen den Äquator

O. Kratky (Graz). Wir haben versucht, der Schwierigkeit in der Weise beizukommen, daß wir höher orientierte Präparate durchgemessen haben. Bei Durchleuchtung normal zur Blättchenebene erhält man dann eine Aufnahme, welche praktisch nur A_3/A_4 (nicht A_0) enthält, während die Durchleuchtung parallel zur Blättchenebene (und normal zur Faserachse) ein Diagramm gibt, in welchem A_0 dominiert und A_3/A_4 sehr geschwächt ist. Bei diesen Aufnahmen, wo im wesentlichen immer nur ein Reflex auf dem Untergrund aufsteht, ist die Trennung mit viel weniger Willkür möglich. Durch Addition beider Diagramme im entsprechenden Verhältnis erhält man eine synthetische, dem normalen Faserdiagramm entsprechende Kurve, bei der nun klar ist, was zum Untergrund und was zu den Interferenzen gehört. Im Großen und Ganzen ändert sich aber nichts an dem bisher von allen Bearbeitern gegangenen Weg.

Die Ausbildung der Orientierung erfolgt nun offensichtlich so, daß im festen Zustand Blättchen-, im Xanthogenatzustand mehr die Stäbchenorientie-

rung stattfindet. Kann man von so verschiedenen Mizellformen reden? Können die Blättchen durch Substitution (oder Aneinanderlagerung?) dicker werden?

W. Kast (Krefeld). Die Verstreckung von Xanthogenatfäden verläuft, bezogen auf den äquivalenten Dehnungsgrad v_α nicht anders als die von regenerierten Fäden. Das gilt auch für den Blättcheneffekt, dargestellt durch das paratrope Verhältnis P_v , der in beiden Fällen ganz ausgesprochen in Erscheinung tritt. Bei hohen Verstreckungen aber, wie sie nur bei Xanthogenatfäden erreichbar sind, biegt die Kurve P_v gegen v_α wieder nach oben (s. Ref. Abb. 14) und nähert sich dem Wert 1, der für Stäbchenorientierung gilt. Für Blättchenorientierung läuft die theoretische Kurve schließlich gegen $P_v = 0$.

Man kann also nicht annehmen, daß die Blättchenform bei substituierter Zellulose weniger ausgesprochen wäre, und das umso weniger, als die Meßpunkte für Modellfäden im Xanthogenatzustand und im regenerierten Zustand sowie für alle Viskoseseiden quantitativ auf dieselbe Kurve fallen, wenn man das paratrope Verhältnis P_v gegen den Orientierungsgrad f_α aufträgt.

Zur Frage, ob solche Befunde etwas über die Form der kristallinen Bereiche aussagen können, sei auf folgendes hingewiesen:

Die deformierenden Kräfte wirken natürlich primär auf die nichtkristallinen Teile ein, die kristallinen Teile werden erst sekundär mitgenommen und zwar etwa so, wie bei einer affinen Verzerrung des Raumes. Die direkte Berechnung ihrer Bewegung ist undurchführbar, doch kann man unter Zugrundelegung der Netzvorstellung qualitativ wenigstens soviel sagen, daß die bei der Verstreckung eines Netzes auftretenden Querkkräfte (radiale Kräfte) für die Einstellung der Blättchenebenen senkrecht zum Radius verantwortlich sein müssen, während die Längskräfte die Achsen in die Dehnungsrichtung zu stellen suchen. Insofern kann also der Blättcheneffekt mit der Vernetzung zusammenhängen.

Wird nun die Vernetzung dynamisch aufgefaßt, indem den Haftpunkten keine unendliche, sondern nur eine endliche Lebensdauer zugeschrieben wird, so existiert das Netz nur für solche Verstreckungen, die im Vergleich zu dieser Lebensdauer oder Relaxationszeit schnell verlaufen. In solchen Fällen müssen also Querkkräfte und damit ein Blättcheneffekt auftreten. Für langsame Verstreckungen aber existiert die Vernetzung überhaupt nicht. Damit fallen hier Querkkräfte und Blättcheneffekt fort.

Insofern kann die dynamische Auffassung das Umschlagen des Orientierungscharakters von Blättchen- zu Stäbchenorientierung verständlich machen. Wir bestätigen damit eine Auffassung, die Herr Meskat im Zusammenhang mit anderen Faserbeobachtungen (Schwachstellen) früher schon mit Erfolg benutzt hat. Diese Möglichkeit besteht aber im wesentlichen nur in der hochgequollenen Faser. In der trockenen Faser ist die Lebensdauer der Vernetzung so groß, daß jede Verstreckung im Vergleich dazu schnell verläuft. Bei den Nachstreckungen fertiger Fäden beobachten wir denn auch den Blättcheneffekt in besonders ausgesprochener Weise. Dabei tritt zugleich eine starke Schädigung (Versprödung) der Fasern auf.

O. Kratky (Graz). Das Ganze ist eben eine nur dynamisch lösbare Frage.

W. Meskat (Dormagen). Die dynamische Betrachtung, die Herr Kast für die Erklärung der Orientierungsvorgänge verwendet, ist ursprünglich entstanden auf Grund der Untersuchungen der Kunstseidespinnlösungen. Hier wurde gefunden, daß die Kettenlängenverteilung des Ausgangsstoffes Zellstoff sich in der Gestalt der Fließkurve der Spinnlösung ausprägt. Das ist ein Beweis dafür, daß größere und zusammenhängendere Strukturen auch im Lösungsprozeß erhalten bleiben. In Übereinstimmung mit diesem Befund wurde festgestellt, daß auch eine Reihe von Eigenschaften des Ausgangsstoffes sich bis zum Fertigprodukt der Kunstseide vererben. Auch dies ist nur erklärlich, wenn der flüssige Zustand ein elastisches Bindeglied zwischen den beiden festen Zuständen darstellt und gewisse strukturelle Eigenschaften auch im Lösungszustand erhalten bleiben.

Außerdem zeigen neue dynamische Prüfmethoden, daß wir es selbst bei der fertigen Faser mit einem visko-elastischen Körper zu tun haben, der sich in einem gewissen Gleichgewicht befindet. Man muß also das System Ausgangsstoff Zellulose-Spinnlösung-Fertigprodukt Faser als ein im dynamischen Gleichgewicht befindliches System der Zelluloseketten auffassen, dessen einzelne Stufen sich nur durch verschiedene Lebensdauer der zwischen- und übermolekularen Haftstellen unterscheiden. Auch ein derartiges System wird bei Anwendung der Röntgenprüfsonde das bekannte Diagramm liefern.

Die Umwandlung der Zellulose in Hydratzellulose kann man also in diesem Sinne auch einem Aufschmelz- und Wiedererstarungsvorgang gleichsetzen, wobei die dynamische Struktur bis zu einem gewissen Grade einfriert. Diese Vorstellung führte zu einer mathematischen Formulierung, die in einer formalen Analogie steht zu den modernen Bestrebungen der Berechnung der Gefügebildung beim Erstarren von polykristallinen Metallen und Stoffen.

Aber auch die native Zellulosefaser ist dieser Auffassung zugänglich, wenn man sich beim Wachstumsprozeß über die statistischen Vorgänge gestaltbildende Prozesse infolge der Richtwirkung von Ionenfeldern auf anisotrope Teilchen überlagert denkt, die dann zu der gegebenen und besonderen Morphologie der Faser führt.

W. Brenschede (Leverkusen). Wurde der in Abb. 7 dargestellte Effekt des Temperns auf die röntgenographische Orientierungsgüte der Perlonfäden durch Erhitzen im gespannten oder losen Zustand erzielt?

W. Kast (Krefeld). Im gespannten Zustand.

W. Brenschede (Leverkusen). In der Technik wird bei Fäden aus Nylon, Perlon und ähnlichen Stoffen in der Regel eine Temperung im gespannten Zustand durchgeführt. Im völlig ungespannten Zustand würde nämlich eine erhebliche Schrumpfung eintreten, die zur Folge hat, daß der Faden eine unzulässig hohe plastische Dehnbarkeit erhält. Röntgenographisch äußert sich dies darin, daß die axiale Orientierung nicht verbessert wird, sondern abnimmt oder höchstens gleichbleibt.

W. Kast (Krefeld). Die besprochene Erhöhung der Orientierungsgüte beim Tempern von Perlonborsten unter Spannung geht auf eine merkliche Verbesserung der Achsenorientierung zurück. Das-

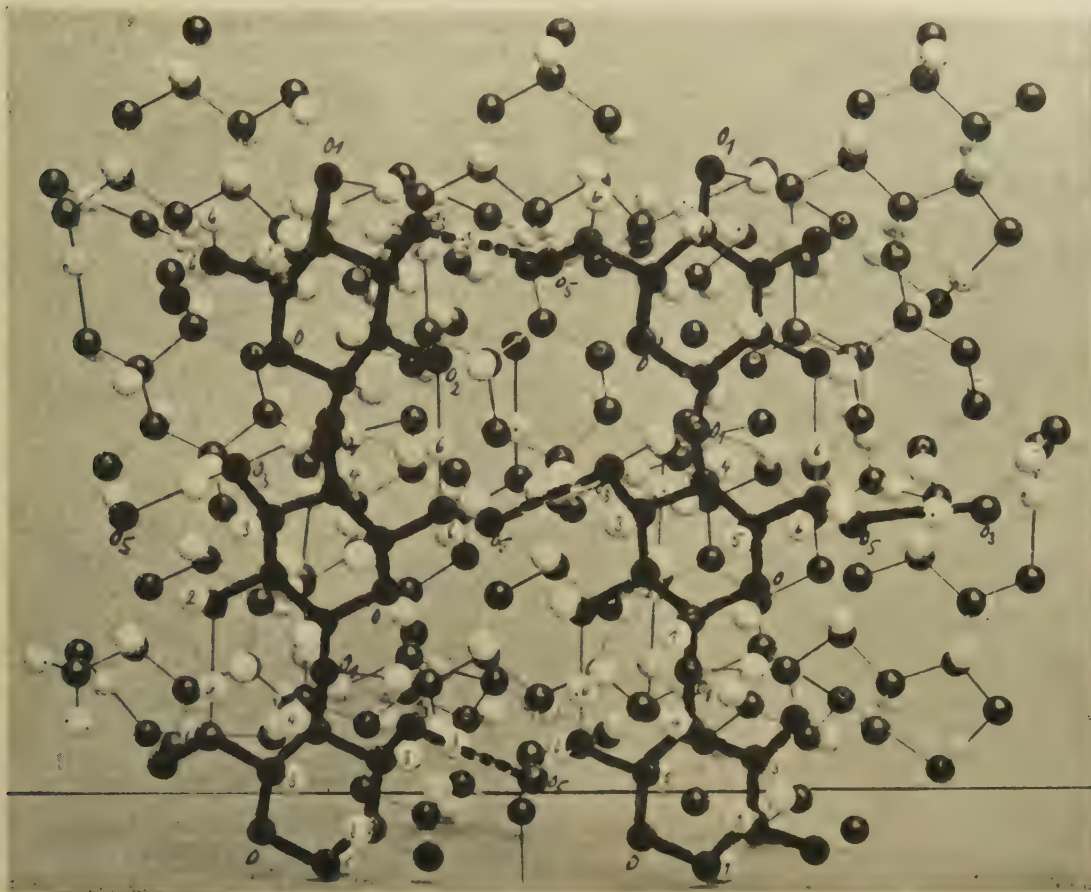
selbe beobachtet man auch beim Dämpfen von Zellulosefasern, wenn diese eine stark bevorzugte Blättcheneinstellung besitzen, z. B. infolge von Verstreckungen in nicht mehr genügend gequollenem Zustand. Wir glauben daher, daß der Zustand, bei dem die Blättchenebenen wohl weitgehend, die Achsen aber in viel geringerem Maße parallel zur Faserachse gestellt sind, mit inneren Spannungen verbunden ist, die durch Tempern ausgeglichen werden können. Bei Zellulosen nahm gleichzeitig auch die Linienbreite der Reflexe ab.

K. R. Goldstein (Berlin). Beim Verstreckungsvorgang bleibt bei Zellulose die Form der Mizellen erhalten; bei Polyamiden (Perlon) dagegen erfolgt in den Mizellen ein Abgleiten der durch Nebenvalenzen und Atombindungen zusammengehaltenen Rostebenen aneinander, da der Zusammenhalt senkrecht zu diesen Ebenen durch die schwächeren Dispersionskräfte bewirkt wird¹⁾. Sind Versuche durchgeführt worden, aus denen diese Vergrößerung der Länge der papierstapelähnlichen Mizellen (= Blättchen) hervorgeht?

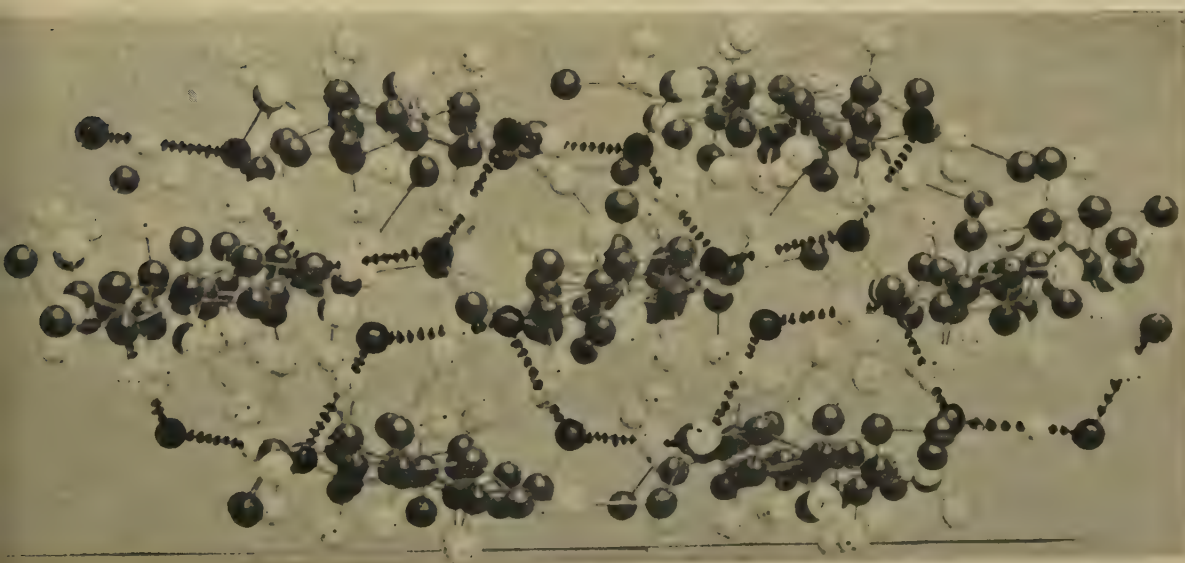
W. Kast (Krefeld). Der kristalline Anteil der Zellulosefaser ändert sich mit der Orientierung nicht. Auch das spricht für einen Vorgang, bei dem die vorhandenen kristallinen Gebiete nur gedreht werden. Auch der Zusammenhalt der Blättchenebenen durch Wasserstoffbrücken spricht für eine Erhaltung der Form der Mizellen während der Orientierung. (Wasser vermag diese Wasserstoffbrücken leichter zu lösen als die Dispersionskräfte zwischen den Glukoseringen. Hier tritt die Blättchenebene dann als Spaltebene auf). Bei Perlon dagegen werden die Moleküle innerhalb der Rostebenen durch Wasserstoffbindungen zusammengehalten, während zwischen diesen Ebenen nur die schwachen Dispersionskräfte zwischen den paraffinartigen Molekülketten wirksam sind. Infolgedessen können die Rostebenen bei der Verstreckung aneinander gleiten. Also ein völlig anderer Deformationsmechanismus als bei Zellulose, der aber gleichfalls zu einem Blättcheneffekt führen kann, auf der anderen Seite aber vielleicht auch zu einer Erhöhung des kristallinen Anteils.

F. H. Müller (Marburg) (mit 1 Abb.). Zufällig besitze ich noch Photographien des von Schiebold entworfenen Modells der Zellulose, die zu der in der Disk. Hermanns von Herrn Kast schon erwähnten und leider immer noch nicht veröffentlichten großen Arbeit über die Zellulose gehören. (Abb. 2a, b). Sie sind so schön und zeigen so instruktiv, daß bei der Zellulose die Kräfte zwischen den Netzebenen, in denen ungefähr die Glukoseringe liegen, ganz anders als z. B. beim Polyamid sind. Es ist eine allseitige feste Verkoppelung zwischen den Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden, so daß Gleit- oder Spaltebenen nicht auftreten. Ich glaube, daß Herr Schiebold nichts dagegen haben wird, wenn ich diese Abbildungen hier zeige, und ich hoffe sehr, daß wir auch seine ausführliche Arbeit nun doch in absehbarer Zeit bekommen. Der wesentliche Gesichtspunkt bei Aufbau dieses Modells war der, daß in Analogie zu den entsprechenden Zuckermodifikationen die

¹⁾ W. Broser, K. R. Goldstein, H. E. Krüger, Kolloid-Z. 105, 137 (1943); 106, 195 (1944); vgl. auch Disk. zu Referat Müller.



a



b

Abb. 2 Schieboldsches Zellulosemodell. Glukoseringe deutlich erkennbar

a) Blickrichtung $\parallel$ c-Achse b) Blickrichtung $\parallel$ b-Achse

[H. Staudé, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch, S. 736 (Leipzig 1945)]

Glukoseringe nicht eben und so gelagert sind, daß direkt und durch Einbau von Kristallwasser möglichst zahlreiche Verkopplungen durch Wasserstoffbrücken stattfinden.

H. Kiessig (Köln). Bei der Untersuchung der Perlonfasern mittels Röntgenstrahlen bezüglich der großen Periode lassen sich Aussagen über die Form der Kristallite machen. Die verstreuten Fasern zeigen deutliche Blättchenstruktur für die Kristallite. Bei höherer Temperatur getemperte Fasern lassen erkennen, daß die Kristallite dicker geworden sind, und daß dadurch die Blättchenstruktur verloren gegangen ist.

W. Kast (Krefeld). Um welche Dimensionen handelt es sich dabei?

H. Kiessig (Köln). Nur die Länge der Kristallite läßt sich zahlenmäßig angeben, und zwar handelt es sich um die Größenordnung 100 Å. Über Dicke und seitliche Ausdehnung der Blättchen lassen sich bis jetzt nur qualitative Aussagen machen.

A. Keller (Manchester). Die textile Güte einer Faser sollte nach Herrn Kast von der Stäbchen- und Blättchenorientierung abhängen. Aber es ist doch bekannt, daß auch der amorphe Anteil einen großen Einfluß auf die textile Güte hat. In der Regel sind die amorphen Bereiche am wenigsten widerstandsfähig, und das Reißen der Faser sollte eben im amorphen Bereich eintreten. Wie können die Angaben über Stäbchen- und Blättchenorientierung die textile Güte vollständig charakterisieren, wenn sie nichts über den Einfluß der amorphen Bereiche enthalten? Die Größe und Anzahl dieser amorphen Bereiche sollte doch von großer Bedeutung sein.

W. Kast (Krefeld). Das ist natürlich richtig. Hier aber handelt es sich nur um die Charakterisierung des Streckvorganges, bei dem der kristalline Anteil ja unverändert bleibt. Hohe Festigkeiten versucht man meist durch hohe Nachstreckungen zu erreichen. Ohne besondere Maßnahmen sinken dabei aber Orientierungsverhältnis und Orientierungsgüte infolge starker Blättcheneinstellung ab. Dabei wird die Faser so spröde, daß sie nur für Spezialzwecke verwendbar ist. Zurückdrängung der Blättchenorientierung zugunsten der Stäbchenorientierung wirkt sich auf die Bruchdehnung günstig aus. Einige neue Versuchsfasern aus nachträglich verseifter Azetatstreckseide bestätigten besonders eindringlich, daß ein hohes Produkt aus Reißfestigkeit und Bruchdehnung, also eine große Zerreißarbeit, hier durch einen Orientierungsvorgang erreicht wurde, bei dem die bevorzugte Blättcheneinstellung vermieden wurde.

A. Keller (Manchester). Und wie steht es mit den anderen Polymerisaten, bei denen sich das kristallin-amorphe Verhältnis ändern kann? Weiterhin, wie verhält sich die textile Güte den Änderungen der Größe der Kristalliten gegenüber?

W. Kast (Krefeld). Bei anderen Polymerisaten weiß man hierüber noch nichts. Auch eine Abhängigkeit der textilen Daten von den amorphen Anteilen konnte noch nicht erfaßt werden, einfach deshalb, weil die regenerierten Zellulosefasern eben praktisch stets dieselben Mengenanteile „kristalliner“ und „amorpher“ Anteile ergeben haben.

O. Kratky (Graz). Warum ist Stäbchenorientierung für die Fasereigenschaften soviel günstiger als Blättchenorientierung?

W. Kast (Krefeld). Bezogen auf die gleiche Schwankung des Lotes auf der Blättchenebene um die Fasernormale ist die Achsenorientierung besser, wenn alle paratropen Flächen gleich gut orientiert sind. Nach Hermans gilt für die Schwankung der Achsen, berechnet aus den Schwankungen der Blättchenfläche und der dazu senkrechten Seitenfläche: $\sin^2\beta = \sin^2\alpha_0 + \sin^2\alpha_s$. Wenn also kein Blättcheneffekt vorliegt ($\sin^2\alpha_s = \sin^2\alpha_0$), ist $\sin^2\beta = 2 \sin^2\alpha_0$. Infolge des Blättcheneffektes wird dagegen $\sin^2\alpha_s > \sin^2\alpha_0$ und $\sin^2\beta > 2 \sin^2\alpha_0$.

Außerdem ist der Blättcheneffekt nach Aussage des Temperungseffektes mit inneren Spannungen verbunden, die sich vor allem auf die Dehnbarkeit der Fasern auswirken.

O. Kratky (Graz). Und mechanisch ist es offensichtlich so: bei einer Kippung der Blättchen ist das Ausweichen der Zwischenbereiche viel schwerer möglich; eine einfache Drehung in der Blättchenebene dagegen geht leichter.

W. Kast (Krefeld). Man kann wohl sagen, daß bei einer Kippung der Blättchen das Ausweichen der Zwischenbereiche schwerer möglich ist. Wird diese aber bei der Dehnung vernetzter Strukturen durch die Querkontraktion doch und sogar bevorzugt erzwungen, so treten innere Spannungen auf, wie sie sich bei Viskose durch die Zunahme der Linienbreite der Reflexe und durch die Intensitätserhöhung von A_3 im Verhältnis zu A_4 zeigen. Temperung unter geringem Zug (zur Vermeidung der Schrumpfung) läßt dann die Spannungen sich lösen und die Achsen sich aufrichten.

A. Keller (Manchester). Wie ändert sich die makroskopische Dichte, wenn sich das Verhältnis Stäbchen- zu Blättchenorientierung ändert?

H. A. Stuart (Hannover). Die Dichte steigt infolge der Rekristallisation beim Tempern.

A. Keller (Manchester). Im Falle, daß die Substanz beim Tempern nicht weiter kristallisiert, wird die Änderung des Verhältnisses Stäbchen- zu Blättchenorientierung dann auch eine makroskopische Dichteänderung verursachen?

W. Kast (Krefeld). Dichtemessungen für verschiedene Verhältnisse von Blättchen- und Achsenorientierung existieren noch nicht. Bei Zellulose ist eine geringe Dichteänderung bei Orientierung aber generell nachgewiesen, dagegen keine Änderung der Kristallinität. Zusammenziehung des Netzes bei der Dehnung muß zur Verdichtung, braucht aber nicht zur Vermehrung der Kristallisation zu führen.

H. A. Stuart (Hannover). Die Dichtezunahme beim Verstrecken einer vollsynthetischen Faser ist erst dann ein Beweis für eine allein durch die Verstreckung bewirkte zusätzliche Kristallisation, wenn mit Sicherheit nachgewiesen ist, daß die Faser keine wesentliche Erwärmung erfahren hat. Man müßte also einmal sehr schnell und einmal sehr langsam verstrecken, ev. außerdem mit und ohne Kühlung.

Man müßte eine amorphe Substanz, z. B. Polystyrol, gedehnt und ungedehnt messen. Man muß dabei aber auf pro Mille genau messen.

E. Steurer (Kehlheim/Donau). Dies ist gemessen.

F. H. Müller (Marburg). 30/00 (für Polystyrol).

L. Hock (Marburg). Besonders auffällig wird der Einfluß der Streckung auf die Verfestigung im Falle des Naturkautschuks, wenn man bei der Temperatur der flüssigen Luft die Reißfestigkeit von ungedehntem, also völlig ungeordnetem Kautschuk mit der des bei Zimmertemperatur um einige hundert Prozent gedehnten, also zur Annahme einer Faserstruktur gezwungenen Kautschuks vergleicht. Die Bruchfestigkeit der vorgedehnten Probe ist der der ungedehnten um ein Mehrfaches überlegen, während in beiden Fällen bei der tiefen Temperatur der Bruch ohne nennenswerte Dehnung verläuft, wie Polanyi und Schob schon vor langer Zeit gezeigt haben.

F. H. Müller (Marburg) (mit 1 Abb.). Um die Richtungsverteilung der Kettensegmente¹⁾ bei sukzessiver Verstreckung eines molekularen Geflechtes aus Fadenmolekülen nicht nur in der integralen Wirkung (Doppelbrechung), sondern tatsächlich als Funktion des Winkels zur Reckrichtung zu erhalten, wurden die folgenden Versuche durchgeführt: verschieden stark gereckte Polyvinylchloridfolie zeigt Sichel. Erst bei äußerst stark gerecktem PV gehen diese in ein Punktdiagramm über. Diese Sichel wurden kreisförmig photometriert. Der Film wurde also im Photometer (Zeissches Registrier-Gerät) mittels einer Hilfseinrichtung so eingespannt, daß er sich um den

¹⁾ Diese Raumrichtungsverteilungsfunktion muß sich als Entwicklung nach den geraden Kugelfunktionen 1. Ordnung darstellen lassen:

$$f(\vartheta) = AP_0 + BP_2 + CP_4$$

Optische Anisotropie - Orientierung - kristalliner Anteil in hochpolymeren Körpern

Von H. A. Stuart (Hannover)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 4. April 1950)

1. Einleitung

In diesem Bericht soll vor allem auf die Frage eingegangen werden, wie weit die Doppelbrechung und auch andere Erscheinungen Aussagen über die Ordnung und Orientierung der Fadenmoleküle in den sogenannten amorphen Gebieten liefern können. Es ist bekanntlich ein Kennzeichen hochpolymerer Stoffe, daß im Gegensatz zu niedermolekularen Körpern die Kristalle keine getrennte Phase bilden, sondern engstens

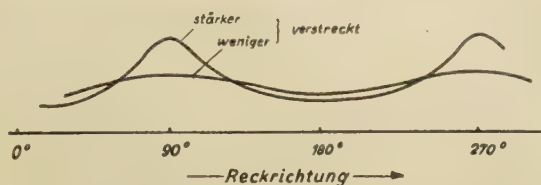


Abb. 3 Photometerkurven der Schwärzung längs des amorphen Beugungsrings für verschieden stark warmverstrecktes PC

Durchstoßpunkt des Primärstrahles drehte, und der Lichtstrahl die Schwärzung längs des Sichelkreises abtastete. Die erhaltenen Photometerkurven (Abb. 3) müßten grundsätzlich die Raumrichtungsverteilung ermitteln lassen. Man erkennt die sich mit steigender Dehnung stärker werdende Einschwenkung (und offensichtliche Veränderung in der Kurvenform) in bezug auf die Reckrichtung.

Voraussetzung für diese Interpretation ist, daß tatsächlich hierbei die Ausrichtung im „Amorphen“ kenntlich wird, nicht etwa die Ausrichtung eingelagerter, wenn auch schlecht ausgebildeter kristalliner Bereiche gemessen wird, was uns nach den heutigen Kenntnissen nicht mehr ganz sicher zu sein scheint (vgl. Disk. zu Würstlin). Polystyrol, das uns als Versuchssubstanz 1. deshalb, weil es bestimmt weitgehend statistische Kettenverknäulung besitzt, und 2. bei ihm auch die Abhängigkeit der Doppelbrechung in allen Einzelheiten schon bekannt war, angenehmer gewesen wäre, zeigt leider Sichel erst bei allerextremster Rekkung, was wir der verwachsenden Wirkung der Benzolringe zuschreiben möchten.

Derartige Versuche müßten Vergleiche gestatten mit den aus verschiedenartigen Mechanismen berechneten Raumrichtungsverteilungen und damit zu Entscheidungen darüber führen, wie die Verformung vor sich geht (z. B. affine Verzerrung oder nicht). Leider mußten die Versuche, die in Gemeinschaft mit Herrn F. Günther (Freiberg/Sa) begonnen wurden, seinerzeit wegen Kriegseinwirkung in Leipzig abgebrochen werden, ehe endgültige Ergebnisse erzielt wurden.

mit der Struktur des übrigen Systems verknüpft sind. Das hat u. a. zur Folge, daß solche Systeme grundsätzlich keine scharfen Schmelzpunkte besitzen können. Beim Abkühlen einer Schmelze oder Eindampfen einer Lösung entstehen aus den Kristallisationskernen aufeinander zuwachsende kristalline Bereiche, die sich schließlich gegenseitig behindern, wobei notwendig dazwischen verknäuelte, teils verspannte Kettenstücke, also amorphe Gebiete, übrig bleiben, so daß eine vollständige Kristallisation

undenkbar ist¹⁾). Deshalb erscheinen die gelegentlich auftauchenden Angaben über einen 80 und mehr proz. kristallinen Anteil recht zweifelhaft. Ebenso ist beim Dehnen eine völlige Orientierung der zwischen zwei kristallinen Bereichen durchlaufenden Ketten im Amorphen unmöglich, es sei denn, daß an den Kristallen Gleitung eintritt.

Über die kristallinen Bereiche sind wir weit besser als über die amorphen unterrichtet²⁾. Das liegt vor allem daran, daß wir hier aus den Röntgeninterferenzen grundsätzlich sowohl die Anordnung der Atome in Gitter, die Dichte der Gitterbereiche und ihre räumliche Orientierung, sowie die zugehörige Verteilungsfunktion ableiten können und zwar grundsätzlich quantitativ. Für die amorphen Gebiete ist das Entsprechende leider nicht möglich. Zwar zeigen amorphe, orientierte Kautschukbänder deutlich die bevorzugte Schwärzung entlang dem Äquator³⁾, doch erscheint es vorläufig hoffnungslos, aus derartigen diffusen Diagrammen, etwa auf statistischer Grundlage, wie sie z. B. in den Arbeiten von Hosemann⁴⁾ entwickelt worden ist, eine Verteilungsfunktion der Kettenrichtungen abzuleiten. Das ist umso schwerwiegender, als wichtige makroskopische Eigenschaften, wie die Zerreißfestigkeit und die Bruchdehnung ganz entscheidend von den Vorgängen und der Ordnung in den amorphen Gebieten mit bestimmt werden. Die Bedeutung der Ordnung im Kristallinen darf nicht deshalb überschätzt werden, weil man darüber mehr weiß und sie mit Erfolg mit makroskopischen Eigenschaften in Verbindung setzen kann⁵⁾.

Es soll daher im folgenden die Frage behandelt werden, wie weit man aus anderen Methoden wenigstens qualitative Aussagen über die Orientierung und Packung in den amorphen Gebieten gewinnen kann.

¹⁾ Nur bei natürlichem Wachstum und vielleicht auch an sorgfältig gekühlten Oberflächen ist eine „völlige“ Kristallisation im Sinne einer vollkommenen Parallelisierung aller Ketten denkbar.

²⁾ Die Unterscheidung kristallin-amorph ist durchaus schematisch. Zwischen den Gittergebieten idealer Ordnung und den wirklich amorphen Gebieten flüssigkeitsähnlicher Struktur, die ja auch eine gewisse Nahordnung aufweisen, liegen Gebiete mittlerer, mehr oder weniger gestufter Ordnung, die sogenannten mesomorphen Phasen. So können z. B. Kettenstücke parallel zueinander verschoben liegen und doch, wie z. B. bei Polyamiden, unter Absättigung „falscher“ Wasserstoffbrücken gitterähnlich verbunden sein. Ebenso können parallele Stücke um die Kettenrichtung verdreht zueinander liegen. Man denke an ein Bleistiftbündel, bei dem die Beschriftung einmal einheitlich durchweg auf

Dabei kommt heute in erster Linie die Doppelbrechung gedehnter Fasern und Folien und in Zukunft wohl noch die Ultrarotabsorption in Frage. Weitere Hinweise vermögen evtl. noch die Lichtzerstreuung, Dichteänderungen beim Dehnen, so weit der Einfluß der Kristallisation abgetrennt werden kann, zu liefern. Wichtig könnten vor allem auch noch Messungen der magnetischen Anisotropie werden, vor allem weil hier die Unsicherheit des inneren Feldes und seiner Anisotropie wegfällt. Leider sind diesbezügliche Untersuchungen noch kaum veröffentlicht.

2. Dehnung, Orientierung, Doppelbrechung

a) Die Anisotropie des inneren Feldes und die Nahordnung:

Alle Berechnungen der Doppelbrechung aus den Konstanten der Einzelmoleküle und deren Richtungsverteilung begegnen der Schwierigkeit, daß man bei festen und flüssigen Körpern das innere, am Molekül, bzw. hier an den einzelnen monomeren Resten oder Segmenten angreifende Feld und vor allem dessen Anisotropie nicht genügend kennt, ein Umstand, der häufig nicht beachtet wird. Aus der praktischen Unabhängigkeit der Molekularrefraktion vom Aggregat- und Ordnungszustand folgt, daß der Mittelwert des inneren Feldes als von diesen Größen unabhängig behandelt werden kann. Ganz im Gegensatz dazu sind aber, wie der Verfasser⁶⁾ nachgewiesen hat, alle Arten von Doppelbrechungen außerordentlich empfindlich gegen jede Änderung des Aggregatzustandes und der Nahordnung. So ist z. B. die elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten bei dipollosen Stoffen rund 3 mal kleiner als die aus dem Gaszustand unter Verwendung eines Lorentz'schen inneren Feldes berechnete. Das liegt daran, daß bei

derselben Seite liegt, bzw. bei dem die Bleistifte um ihre Längsachse beliebig verdreht sind.

³⁾ Über Röntgensicheln bei Polystyrolen. Vergleiche R. Hühnemörder, Kautschuk 3, 106 (1927).

⁴⁾ R. Hosemann, Z. Phys. 127, 16 (1949); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 331 (1949).

⁵⁾ Der Zusammenhang zwischen Röntgenorientierung und Festigkeit beruht z. Teil darauf, daß die Orientierung im Amorphen weitgehend parallel mit der im Kristallinen verläuft und daher bis zu einem gewissen Grade mit dem fremden Parameter „Ordnung im Kristallinen“ erfaßt werden kann.

⁶⁾ Vergleiche dazu H. A. Stuart, Z. Phys. 63, 533, (1930); Hand- und Jahrbuch der chem. Physik 10, III. S. 71 ff. (1930); Peterlin u. Stuart, ebenda, 8, I b, S. 65 ff. (1943); E. Kuss, s. H. A. Stuart, Phys. Z. 42, 95 (1941).

dichter Packung das am Ort des Einzelmoleküls angreifende Feld stark anisotrop wird. Man kann den Sachverhalt auch so ausdrücken, daß die in benachbarten, z. B. parallelen Molekülen induzierten Momente sich so beeinflussen, daß die optische Anisotropie des Einzelmoleküls entsprechend kleiner wird.

Führt man nun, wie meist üblich, bei der Betrachtung von Fadenmolekülen die Hauptpolarisierbarkeiten α_i des Fadenelements ein, so kann man in diese Größen die Anisotropie des inneren Feldes mit hereinnehmen. Diese Polarisierbarkeiten sind dann nur für den betreffenden Ordnungszustand gültige Größen, die von den Polarisierbarkeiten des freien Moleküls grundsätzlich und wesentlich verschieden sind. Dieses Verfahren ist bei verdünnten Lösungen von Makromolekülen sinnvoll, wo um jedes Fadenelement im Mittel stets dieselbe Nahordnung herrscht. Will man aber die Doppelbrechung eines hochpolymeren Festkörpers molekular interpretieren, so muß man beachten, daß bereits mit der Dehnung und Orientierung, d. h. der wachsenden Parallelisierung im Amorphen die Anisotropie des inneren Feldes und damit auch die Größen α_i sich ändern. Vor allem aber ist zu beachten, daß die Polarisierbarkeiten des Moleküls im Gitter nicht mit denen paralleler Ketten im Amorphen identisch sind, d. h. daß die Doppelbrechung eines kristallinen Bereiches — auf gleiche Dichte bezogen — nicht gleich der eines amorphen Bezirkes mit völlig parallelen Ketten ist. Außerdem muß man bei der Umrechnung der Doppelbrechung auf gleiche Dichte sehr vorsichtig sein, da ja mit der Dichte die Nahordnung und damit das innere Feld sich außerordentlich stark ändern können. Da nun alle Theorien der Dehnungsdoppelbrechung diese Veränderlichkeit nicht berücksichtigen, andererseits trotz dieser Vernachlässigung erfahrungsgemäß die theoretischen Voraussetzungen im übersichtlichsten Fall des amorphen gedehnten Kautschuks bis zu relativ hohen Dehnungen experimentell bestätigt werden, s. Abschn. b, erscheint der Schluß, daß die Anisotropie des inneren Feldes sich wenigstens im Amorphen und bei geringen Dehnungen nur wenig ändert, berechtigt. Das ist überraschend, erklärt sich aber vielleicht daraus, daß auch in einem ungedehnten Haufwerk von Fadenmolekülen bereits eine ausgeprägte Nahordnung oder Vorordnung, bestehend in einer bevorzugten gegenseitigen Parallelisierung kurzer Kettenstücke,

vorhanden ist, vgl. dazu die Modellversuche des Verfassers⁷⁾. Das würde bedeuten, daß auch beim Dehnen um jeden monomeren Rest trotz der allgemeinen äußeren Orientierung eine ähnliche Anordnung der unmittelbar benachbarten Gruppen ziemlich weitgehend erhalten bleibt. So etwas wäre in einem überwiegend amorphen Polyäthylen gut verständlich, in einem Polystyrol schon weniger. Interessant wären in diesem Zusammenhang exakte Dichtemessungen an Polystyrolen auf 1 Promille und genauer.

b) Die Doppelbrechung eines gedehnten Netzwerkes:

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Dehnung eines Netzwerkes aus Fadenmolekülen und der dabei infolge der Orientierung der Segmente auftretenden Doppelbrechung⁸⁾ ist von vielen Autoren untersucht worden. Wir nennen nur Kratky und Platzek⁹⁾, Hermans¹⁰⁾, Müller¹¹⁾ ²¹⁾, Kuhn und Grün¹²⁾ sowie Treloar¹³⁾. Am eindeutigsten liegen die Verhältnisse bei einem Netzwerk mit Hauptvalenzbrücken, wenn man außerdem noch die Kristallisation beim Dehnen ausschließen kann, also beim leichtvulkanisierten Kautschuk bei nicht zu niedrigen Temperaturen. Bei der Berechnung der Doppelbrechung geht man von dem einzelnen, aus Z beliebig zueinander orientierten statistischen Fadenelementen der Länge a aufgebauten Kettenmolekül aus. Führt man die Hauptpolarisierbarkeiten α_1 und α_2 des Fadenelementes $\parallel$ und $\perp$ zu seiner Längsachse ein, so erhält man nach Berechnung der Verteilungsfunktion für die Richtung aller Fadenelemente Ausdrücke für die Polarisierbarkeiten γ_1 und γ_2 des ganzen Moleküls bezogen auf die Richtungen $\parallel$ und $\perp$ zur Verbindungslinie seiner Endpunkte.

Nach Kuhn und Grün gilt für die optische Anisotropie des ganzen Moleküls bei nicht zu großen Dehnungen

⁷⁾ H. A. Stuart, Naturw. 31, 123 (1943).

⁸⁾ Die Spannungsdoppelbrechung im engeren Sinne, die auf elastischen Verschiebungen von Atomen und Atomgruppen aus ihren Gleichgewichtslagen beruht, kann hier vernachlässigt werden, da sie um Größenordnungen kleiner ist.

⁹⁾ O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. 88, 78 (1939).

¹⁰⁾ P. H. Hermans, Kolloid-Z. 88, 68 (1939); vor allem Contribution to the physics of cellulose Derivatives (Amsterdam-New York 1946).

¹¹⁾ F. H. Müller, Kolloid-Z. 96, 326 (1941).

¹²⁾ W. Kuhn u. F. Grün, Kolloid-Z. 101, 348 (1942).

¹³⁾ Treloar, Trans. Farad. Soc. 43, 277, 284 (1947); Proc. Phys. Soc. 60, 135 (1948).

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} (a_1 - a_2) = \frac{h^2}{Z a^2} \quad (1)$$

Dabei ist h die augenblickliche Länge des betrachteten Moleküls und $Z a^2 = \bar{\lambda}_2$ das mittlere Längenquadrat. Für ein Molekül mittlerer Länge ist also $\gamma_1 - \gamma_2$ einfach $3/5$ der optischen Anisotropie $a_1 - a_2$ des einzelnen Fadenelements. Gehen wir zu einem Netzwerk mit N-Ketten, genauer Kettenstücken zwischen den Brücken pro ccm, und nimmt man eine affine Deformation an, so erhält man mit Kuhn und Gr $\ddot{u}$ n für die Doppelbrechung

$$n_1 - n_2 = \frac{2\pi (n^2 + 2)^2}{45 n} N (a_1 - a_2) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (2)$$

wo λ das Dehnungsverhältnis l/l_0 und n den mittleren Brechungsindex bedeuten. Führen wir den Dehnungsgrad $\gamma = \Delta l/l_0$ ein, so ist $\gamma = \lambda - 1$. Damit wird für sehr kleine Dehnungen ($\gamma^2 \ll \gamma$)

$$n_1 - n_2 = \frac{2\pi (n^2 + 2)^2}{15 n} N (a_1 - a_2) \gamma \quad (3)$$

Man erkennt, daß die Doppelbrechung, außer für sehr kleine Dehnungen keine lineare Funktion von γ bzw. λ ist, sondern proportional mit $\lambda^2 - 1/\lambda$ verläuft.

Die Doppelbrechung läßt sich nach (2) als das Produkt zweier Faktoren, nämlich eines Anisotropiefaktors $a_1 - a_2$ und eines Orientierungsfaktors, der wesentlich die Größe $(\lambda^2 - 1/\lambda)$ enthält, darstellen. Diese immer mögliche Zerlegung lehrt uns, daß wir zur absoluten Berechnung der Doppelbrechung 1. die Abhängigkeit der Verteilungsfunktion von der Dehnung, d. h. den Dehnungsmechanismus, kennen sowie wissen müssen, ob und wie weit $a_1 - a_2$ vom Orientierungsgrad und, bei kristallinen Stoffen, vom Verhältnis kristallin-amorph unabhängig ist.

Da nun nach der statistischen Theorie der Kautschukelastizität¹⁴) zwischen der Spannung τ , bezogen auf den wirklichen Querschnitt, und der Dehnung λ die Beziehung¹⁵)

$$\tau = NkT \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (4)$$

besteht, folgt für die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Spannung die einfache Gleichung

$$n_1 - n_2 = \frac{2\pi}{45 k T} \frac{n^2 + 2}{n} (a_1 - a_2) \tau = C \tau \quad (5)$$

¹⁴) Siehe z. B. Guth, James und Mark in *Advances in Coll. Science* 2, 253 (New York 1946); P. Flory, *Chem. Rev.* 35, 51 (1944); Treloar, *Pros. Phys. Soc.* 55, 113 (1943); *Trans. Farad. Soc.* 39, 59 (1943); 41, 83 (1945).

Wir erkennen, daß Δn unabhängig von N , d. h. dem Vernetzungsgrade proportional mit τ verläuft, Brewstersches Gesetz. Eine Erweiterung der Theorie der Dehnungsdoppelbrechung für beliebige homogene Spannungen ist von Treloar mitgeteilt worden.

Eingehende experimentelle Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen der Doppelbrechung, der Dehnung und der Kristallisation hat neuerdings Treloar durchgeführt. Aus ihnen ergibt sich, daß die lineare Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Spannung bis zu umso größeren Dehnungsverhältnissen erfüllt ist, je höher die Temperatur ist, so bei 75° C bis zu $\lambda = 5$. Bei noch höheren Dehnungen tritt bei dieser Temperatur, wo offenbar Kristallisation noch keine Rolle spielt, eine leichte Krümmung der Kurve nach unten auf, die bei 100° C noch ausgeprägter ist. Sie wird von Treloar auf die bekannte Tatsache zurückgeführt, daß bei großen Dehnungen, wo die Verteilungsfunktion der Kettenlängen nicht mehr eine Gaußsche sein kann, die Spannung schneller als nach Gleichung (4) ansteigt^{15a}). Es ist natürlich auch möglich, daß sich hier bereits eine Änderung der Anisotropie des inneren Feldes als Folge der wachsenden Parallelisierung der Ketten bemerkbar macht.

Bei tieferen Temperaturen treten bei größeren Dehnungsgraden sehr ausgeprägte Hysteresis-Erscheinungen auf, wobei die Doppelbrechung beim Dehnen kleiner als bei der Kontraktion ist¹⁶), s. Abb. 1. Diese Hysteresisschleifen, die mit abnehmender Temperatur bei immer geringeren Dehnungsgraden einsetzen, beruhen nachweislich auf Kristallisation. Sie treten z. B. bei dem nicht-kristallisierenden GR-S-Kautschuk (Buna S) nicht auf. Die Kristallisation macht sich auch in einer beträchtlichen Zunahme der Doppelbrechung bemerkbar, s. Abb. 2, was mit auf der viel stärkeren Orientierung der kristallinen Bereiche beim Dehnen beruhen muß¹⁷). Das ergibt sich aus folgender Über-

¹⁵) Bezieht man die Spannung auf den ursprünglichen Querschnitt, so wird sie kleiner, nämlich wegen der praktisch unveränderten Dichte.

$$\tau' = \frac{\tau}{\lambda} \quad \text{oder} \quad \tau' = NkT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

^{15a}) S-Form der Spannungs-Dehnungskurve vgl. Anmerkung ¹⁴).

¹⁶) Diese Erscheinung ist zuerst von Thiesen und Wittstadt, *Phys. chem. b.* 41, 33 (1938) beobachtet worden.

¹⁷) Abgesehen von einer geringfügigen Zunahme infolge der Dichtezunahme beim Kristallisieren.

legung. Wäre die Anisotropie der Kettenstücke in den amorphen und kristallinen Gebieten und ebenso ihre Orientierung dieselbe, so würde die Doppelbrechung auch bei einer Kristallisation mit der Dehnung nach der Gleichung (2) verlaufen — von der Beeinflussung des Deformationsmechanismus durch die Kristallisation sei abgesehen. Den enormen Anstieg der Doppelbrechung beim Kristallisieren kann man unmöglich allein auf eine beim Übergang amorph-kristallin auftretende Zunahme der Anisotropie der Segmente schieben¹⁸⁾. Wir haben also einen unmittelbaren Hinweis darauf, daß die Orientierung in den kristallinen Bereichen beim Kautschuk wesentlich besser als in den amorphen Bezirken sein muß¹⁹⁾. Das entspricht durchaus dem Röntgenbefund am gedehnten Kautschuk. Danach sind die beim Dehnen auftretenden Kristalle fast vollständig in die Zugrichtung ausgerichtet, d. h. sie bilden sich offenbar von vornherein bevorzugt in der Streckrichtung aus, einfach als Folge davon, daß beim Dehnen parallelierte benachbarte Kettenstücke bevorzugt kristallisieren. Beim weiteren Dehnen wächst die Intensität der Reflexe, d. h. der kristalline Anteil und damit auch die Doppelbrechung.

Treloar hat neben der Doppelbrechung auch die Dichteänderungen bei der Kristallisation durch Dehnung gemessen²⁰⁾. Dehnt man Rohkautschuk bei 0° rasch auf bestimmte Längen und hält ihn so lange bei dieser Länge und Temperatur, bis die Kristallisation ihren Endzustand erreicht hat, so verlaufen die Änderungen der Dichte und der Doppelbrechung fast parallel, so daß bei Dehnungen zwischen 100 und 700% die Dichte-Zunahme fast genau proportional der Doppelbrechung verläuft. Auch dieser Be-

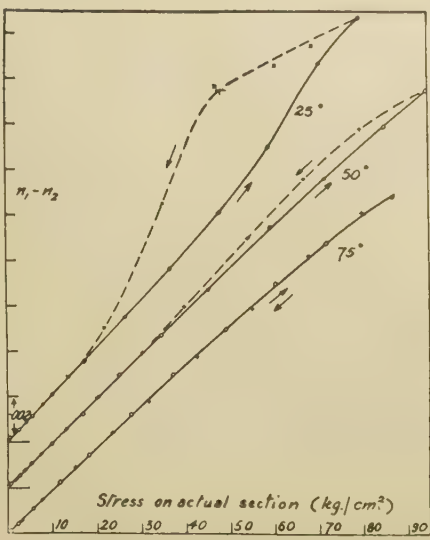


Abb. 1 Hysteresis bei der Doppelbrechung. Kreise ansteigende Spannung, Kreuze abnehmende Spannung. Nach Treloar

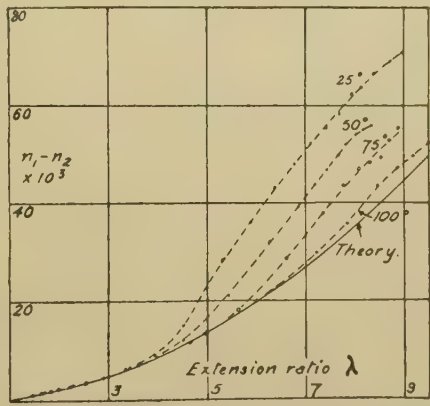


Abb. 2 Vergleich der beobachteten und berechneten Doppelbrechungs-Dehnungskurven für verschiedene Temperaturen nach Treloar

¹⁸⁾ Eine solche Änderung würde außerdem aller Voraussicht nach einen umgekehrten Effekt ergeben, da nach den Erfahrungen bei kleinen Molekülen bei paralleler Ausrichtung der Kettenstücke mit steigender Packungsdichte die Doppelbrechung abnehmen sollte, vgl. z. B. H. A. Stuart und H. Volkmann, Z. Physik 83, 461 (1933).
Bei Ketten mit Ringen ist eine eindeutige Voraussage allerdings nicht möglich. Vgl. ferner H. A. Stuart, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik 10, III, S. 27 ff. (1939).
¹⁹⁾ Man kann sich leicht vorstellen, daß in einem kristallin-amorphen System die Orientierung im Amorphen nie vollständig sein kann, da stets zwischen den kristallinen Bezirken querliegende und evtl. verschlungene Stücke übrigbleiben, die sich nie in die Kristallbezirke einbauen lassen. Eine vollständige Einstellung der kristallinen Bereiche ist dagegen durchaus vorstellbar.
²⁰⁾ Treloar, Trans. Farad. Soc. 37, 84 (1941).

fund ist nur verständlich, wenn alle kristallinen Bereiche bei jedem Dehnungsgrade praktisch völlig orientiert sind. In diesem besonderen Falle wäre also die Doppelbrechung ebenso wie die Dichtezunahme ein Maß für den kristallinen Anteil. Zu einer quantitativen Bestimmung desselben müßte man allerdings die Doppelbrechung des Kautschukkrystals kennen und ferner übersehen, wie der Dehnungsmechanismus mit wachsender Zahl der Kristallzentren, die ja zusätzliche Brücken darstellen, sich ändert, vgl. Gleichung (2). Würde man den kristallinen Anteil aus der Dichte oder aus Röntgendaten genauer kennen, so könnte man umgekehrt unter der Voraussetzung, daß alle kristallinen Bereiche wirklich parallel ausgerichtet sind, und daß die Doppelbrechung im Amorphen auch bei großen

Dehnungen durch (2) beschrieben werden kann, sowie unter Vernachlässigung einer evtl. Änderung der Anisotropie im Amorphen die Doppelbrechung des Kautschukkristalls berechnen.

Nach Gleichung (2) ist die Doppelbrechung in Abhängigkeit vom Dehnungsverhältnis unabhängig von der Temperatur, während sie nach (5) als Funktion der Spannung aufgetragen umgekehrt mit der absoluten Temperatur abnimmt. Beide Aussagen der Theorie sind, wie die Abb. 1 u. 2 lehren, qualitativ erfüllt.

Sind die Fadenmoleküle nicht hauptvalenzmäßig verknüpft, haben wir es also mit einem molekularen Filz zu tun, so lösen sich beim Dehnen und mit steigender Temperatur die als Haftstellen wirkenden Verschlingungen, die Ketten gleiten aneinander ab, die Doppelbrechung wird entsprechend kleiner. Vor allem wird diese jetzt als Funktion der Dehnung im Gegensatz zum molekularen Netz (vulkanisierter Kautschuk) temperaturabhängig. Diese wesentlich unübersichtlicheren Verhältnisse sind vor allem von F. H. Müller theoretisch und experimentell am Polystyrol untersucht worden²¹⁾.

c) Bemerkung über die Anisotropie des statistischen Fadenelementes bzw. des monomeren Restes:

Aus der Gleichung (5) kann man die Anisotropie des Fadenelementes berechnen. Aus seinen Messungen ermittelt Treloar so für die Anisotropie eines statistischen Polyisopren-Segmentes den Wert von $5,6 \cdot 10^{-24}$. Ein solcher Wert bezieht sich natürlich nur auf das Fadenelement im amorphen Kautschuk und darf nicht, wie bei Treloar, mit dem Wert für das freigedachte Molekül gleichgesetzt werden. Im allgemeinen wird der Wert in der massiven Substanz kleiner sein, vgl. Anmerkung ¹⁸⁾.

Eine Berechnung der Anisotropie aus dem statistischen Modell ist sehr unsicher. Es ist im allgemeinen bereits unzulässig, nach dem Vorgang von Meyer u. Otterbein²³⁾, sowie später von Denbigh²⁴⁾ die Polarisierbarkeiten von Molekülen, also auch monomeren Resten aus den Hauptpolarisierbarkeiten der einzelnen Bindungen mittels einer Tensoraddition zu berechnen. Das ist

nach Stuart und Volkmann nur in solchen Fällen möglich, wo die Wechselwirkung benachbarter Bindungen bereits in die zu addierenden Bindungs- bzw. Gruppenkonstanten mit einbezogen werden kann²⁵⁾. Wegen der beschränkten Reichweite der wechselseitigen Beeinflussung induzierter Momente kann man zwar nicht dem einzelnen monomeren Rest, wohl aber dem statistischen Fadenelement unabhängig von seiner etwas undefinierten Größe eine charakteristische Anisotropie zuordnen und aus dieser die Anisotropie des ganzen Moleküls additiv berechnen. Aus diesen Gründen kann auch der Versuch von Treloar, aus der Anisotropie des statistischen Fadenelementes die Doppelbrechung des völlig orientierten Kautschuks zu berechnen, nur eine Zahl von orientierender Bedeutung liefern, $(n_{\parallel} - n_{\perp}) = 0,28$.

d) Orientierung und Doppelbrechung bei kristallinen hochpolymeren Körpern. Damit kommen wir zu den faserbildenden Stoffen. Bei der Zellulose hat sich vor allem Hermans bemüht, die Zusammenhänge zwischen der Orientierung im Amorphen, dem kristallinen Anteil, der Güte der Faser und der Doppelbrechung aufzudecken. Aus seinen eingehenden und kritischen Untersuchungen können wir nur einzelne Punkte herausgreifen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, kann man aus optischen Messungen nur eine mittlere Orientierung ableiten, aber im Gegensatz zur Röntgenmethode nichts über die Winkelverteilungsfunktion der Kettenstücke aussagen. Eine optisch bestimmte mittlere Orientierung kann also durch die verschiedensten Verteilungsarten verwirklicht sein. Wir führen nun mit Hermans einen optischen Orientierungsfaktor f durch die Definition

$$f = \frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{n_e - n_o} \frac{\rho_{Kr}}{\rho} \quad (6)$$

ein, wo $n_{\parallel}$ und $n_{\perp}$ die Hauptbrechungsindizes der wirklichen Faser der Dichte ρ , n_e und n_o die der „idealen“ Faser, d. h. einer Faser mit völliger Orientierung und der Dichte ρ_{Kr} des Zellulosekristalls bedeuten. Diesen Orientierungsfaktor kann man ferner mit einem mittleren Orientierungswinkel ϑ_m durch die Gleichung

$$f = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta_m \quad (7)$$

in Beziehung setzen, unter dem in einer gedachten Faser alle Kettenstücke einheitlich

²¹⁾ F. H. Müller, Kolloid-Z. 95, 138 u. 306 (1941); dort weitere Literatur.

²²⁾ H. A. Stuart u. H. Volkmann, Z. Phys. 80, 107 (1933); H. A. Stuart, Molekülstruktur (Berlin 1939).

²³⁾ Meyer-Otterbein, Physik. Z. 34, 645 (1933); 35, 249 (1934).

²⁴⁾ Denbigh, Trans. Farad. Soc. 36, 936 (1940).

²⁵⁾ Treloar, Trans. Farad. Soc. 43, 277 (1947).

orientiert sein müßten, damit dieselbe Doppelbrechung auftritt. Da die Anisotropie des inneren Feldes in den Gitterbereichen und in den amorphen Bezirken auch bei völliger Parallelisierung der Ketten verschieden sein kann, muß man klar zwischen der Doppelbrechung kristalliner und amorpher, völlig ausgerichteter Bezirke oder zwischen der eines Zelluloseeinkristalls und der einer ideal orientierten, aber völlig amorphen Faser unterscheiden, was auch Hermans tut. Konsequenterweise müßte man auch die Veränderlichkeit des inneren Feldes mit dem Orientierungsgrade im Amorphen berücksichtigen, wodurch aber das Problem noch komplizierter und vorläufig unlösbar werden würde.

Da also die Doppelbrechung einer idealen Faser von ihrem Kristallisationsgrade abhängt, darf man nur f -Werte von Fasern vergleichen, die genähert denselben Gehalt an kristalliner Substanz besitzen, was glücklicherweise bei allen regenerierten Zellulosen nach Ausweis von Dichte und Sorptionsmessungen ziemlich gut zutrifft. Die Doppelbrechung einer regenerierten Faser idealer Orientierung kann Hermans zwischen 0,05 und 0,065 eingabeln, während der entsprechende Wert für die native Zellulose bei 0,071 liegt, alles bezogen auf die Dichte von 1,520²⁶⁾. Den nach (6) optisch bestimmbaren Orientierungsfaktor hat Hermans nun für eine Reihe von Fasern gemessen und mit dem für den kristallinen Bereich geltenden Orientierungsfaktor f_r , wie er aus der azimuthalen Intensitätsverteilung der Röntgensicheln quantitativ bestimmt werden kann, verglichen. Dabei ergibt sich, daß bei gewöhnlicher Viskose das Verhältnis f/f_r bei geringen Dehnungen merklich kleiner als 1 ist, um sich dann mit steigender Verstreckung der 1 zu nähern. Daraus folgt, daß bei der üblichen Art der Verspinnung die Orientierung im Amorphen anfänglich ziemlich hinter derjenigen der Kristallite nachhängt.

Hermans hat auch versucht, den Zusammenhang zwischen dem kristallinen Anteil und der Doppelbrechung näher zu fassen. Vernachlässigt man wieder die Änderung des anisotropen inneren Feldes mit

der Orientierung im Amorphen, so gilt bei den kleinen Doppelbrechungen im Falle der Zellulose die Näherungsgleichung

$$\Delta n = x \Delta n_{kr} + (1-x) \Delta n_{am} \quad (8)$$

wo Δn die gemessene Doppelbrechung der Faser, Δn_{kr} und Δn_{am} die Beiträge der kristallinen und amorphen Bereiche und x den kristallinen Anteil bedeuten. Versehen wir die entsprechenden Größen bei idealer Orientierung mit dem Index i und führen noch die entsprechenden Orientierungsfaktoren ein, so gilt weiterhin die Gleichung

$$\Delta n = f \Delta n_i = x f_R \Delta n_{kr,i} + (1-x) f_{am} \Delta n_{am,i} \quad (9)$$

Wegen der vielen Unbekannten ist eine Bestimmung des kristallinen Anteils nicht möglich. Eher besteht die Aussicht, umgekehrt aus dem anderweitig bestimmten x über die unbekannte Doppelbrechung im Amorphen eine Aussage zu erhalten.

Neuerdings hat Brenschede²⁷⁾ sehr aufschlußreiche Versuche über die Orientierung und Doppelbrechung von Polyurethanen, also einer vollsynthetischen Faser, mitgeteilt. Das interessanteste Ergebnis ist, daß die beim Verstrecken erreichte Doppelbrechung durch nachträgliches Tempern wesentlich erhöht werden kann. Bei einer Verstreckung auf das Zweifache und bei extremer Temperung von einer Stunde bei 150°C steigt Δn auf das etwa Dreifache an, s. Abb. 3. Bei stärkeren Dehnungen geht diese Zunahme schnell zurück und beträgt bei einer Verstreckung von 3,5 nur noch rund 20%. Da die Kristallisation beim Tempern stets und unabhängig vom Dehnungsgrade stark zunimmt, Δn sich aber bei hoher Dehnung fast nicht mehr ändert, muß man schließen, daß der Anisotropiefaktor oder die Doppelbrechung für amorphe völlig ausgerichtete und für kristalline Gebiete im Falle des Polyurethans ziemlich gleich sind. Dann müßte die Zunahme der Doppelbrechung beim Tempern nach kleineren Verstreckungen auf einer Zunahme der Orientierung beruhen. Die naheliegende Erklärung wäre natürlich, daß entsprechend den Erfahrungen beim Kautschuk und der Zellulose die kristallinen Bereiche sich beim Dehnen bevorzugt orientieren und dann beim Tempern auf Kosten unorientierter, ungeordneter Kettenstücke wachsen. Bei der Deutung dieses Richteffektes stößt man in-

²⁶⁾ Diese Zahlen stellen u. E. aber nur untere Grenzen dar, da sie auf der Voraussetzung beruhen, daß die Orientierung im Amorphen fast ebenso vollständig wie im Kristallinen ist, was bei regenerierten verstreckten Fasern kaum vorstellbar und bei der nativen Zellulose nicht nachgewiesen ist.

²⁷⁾ W. Brenschede, Z. Elektrochem. 54 (1950), Vortrag Bunsentagung (Stuttgart 1948). Das Manuskript war dem Referenten freundlicherweise zur Einsicht zur Verfügung gestellt worden.

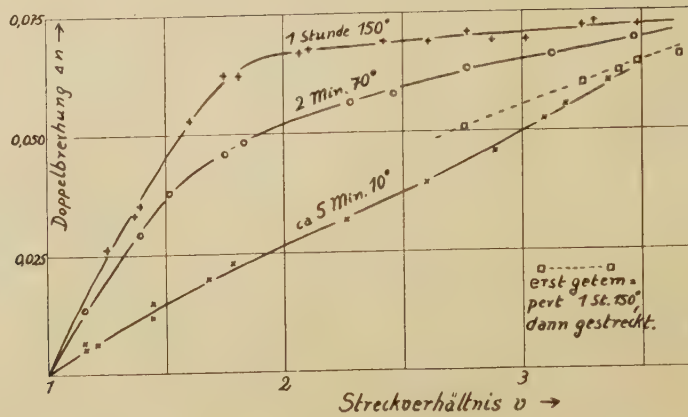


Abb. 3 Einfluß der Temperatur auf die Doppelbrechung in Abhängigkeit vom Streckverhältnis bei Polyurethan nach Brenschede

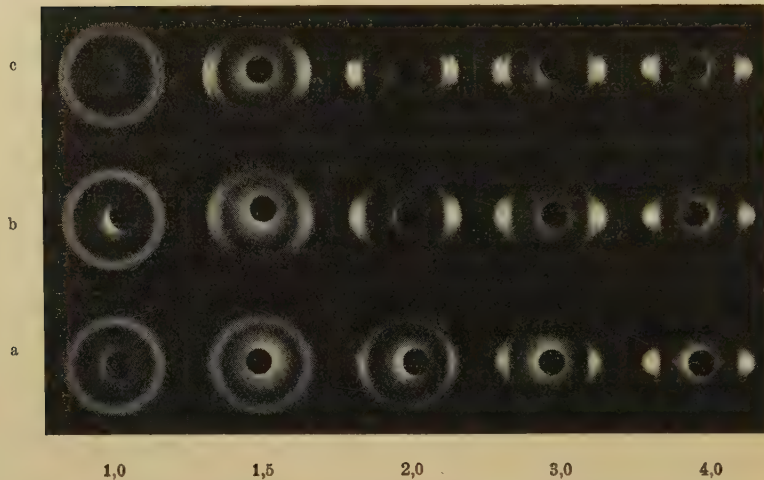


Abb. 4 Einfluß der Temperatur von Polyurethan in Abhängigkeit vom Streckverhältnis v

sofern auf eine Schwierigkeit, als im Röntgendiagramm die Orientierung im Kristallinen sich mit der Temperatur bei kleineren Verstreckungen wesentlich verbessert und vorher noch keineswegs eine gute Orientierung der Kriställchen vorhanden ist, s. Abb. 4, (im Gegensatz zum Kautschuk). So kommt Brenschede zur Vorstellung, daß die Zunahme der kristallinen Ordnung von einer Ausrichtung kleiner benachbarter, vorgeordneter (parallelisierter) Bereiche in eine gemeinsame Richtung begleitet ist.

Wir glauben diese Erscheinung folgendermaßen genauer deuten zu können: Bei blättchenförmigen kristallinen Gebieten geht die Orientierung bekanntlich stufenweise vor sich²⁸⁾. Bei niedriger Verstreckung stellen sich zuerst die Blättchenebenen, Rostebenen,

parallel zur Zugrichtung ein. Die Kettenstücke innerhalb der Ebenen liegen also noch keineswegs stark parallel zur Faserachse. Die Doppelbrechung ist daher mäßig. Erst bei höheren Dehnungen erfolgt eine Drehung der Ebenen in sich, so daß die Ketten parallel zur Zugrichtung verlaufen und die Doppelbrechung entsprechend gegen ihren Maximalwert geht. Da nun nach Ausweis des Röntgenbildes bereits ein bloßes Tempern genügt, um die Ebenen in sich zu drehen, und damit im Kristallinen die Ketten parallel zur Faserachse zu bringen, folgt, daß bei mäßigen Verstreckungen die Blättchenkristallite noch unter erheblichen Spannungsmomenten stehen. Erhöhte Temperaturbewegung ermöglicht also sowohl ein Nachgeben gegen diese inneren Drehmomente, also die Orientierung, wie das zusätzliche Weiterwachsen der kristallinen Bereiche. Auf dieser Drehung der Ebenen in

²⁸⁾ Vergleiche die Beobachtungen von Kratky an Zellulose, Kolloid-Z. 96, 301 (1941) und von Brill an Polycaprolaktan.

sich, die nur nach mäßigen Verstreckungen beim Tempern auftritt, beruht die Zunahme der Doppelbrechung. Dieses Verhalten dürfte auch für andere vollsynthetische Fasern charakteristisch sein²⁹⁾.

3. Orientierung und Ultrarot-Absorption

Schließlich sei noch auf eine weitere Möglichkeit der Bestimmung der Orientierung im Amorphen hingewiesen, die bisher nur sehr wenig Beachtung gefunden hat. Es ist dies die Methode der Ultrarot-Absorption bei polarisiertem Lichte (Ultrarot-Dichroismus). Glatt und Ellis³⁰⁾ haben gezeigt, daß beim Durchgang von polarisierter Ultrarotstrahlung³¹⁾ durch einen hinreichend dünnen verstreckten, also orientierten Film von Polyäthylen die einzelnen Banden verschieden stark absorbiert werden, je nachdem, ob der elektrische Vektor parallel oder senkrecht zur Streckrichtung steht. In einem Film, der durch langsames Abkühlen der Schmelze auf einer heißen Wasseroberfläche erzeugt wurde, und in dem die Ketten nach den Erfahrungen über dünne Paraffinfilme auf Wasser senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind, war die Erscheinung noch ausgeprägter, indem z. B. in unpolarisiertem Licht die Bande bei 4216 cm⁻¹ überhaupt ausfiel, also offenbar einer Momentänderung parallel zur Kettenachse angehört. Weitere Untersuchungen an Polyäthylen, Polyvinylchlorid-Alkohol und 6,6-Nylon haben Elliott, Ambrose und Temple³²⁾ mitgeteilt. Man hat hier ein Mittel, um ähnlich wie aus der Doppelbrechung den charakteristischen mittleren Orientierungswinkel abzuleiten.

Mißt man das Intensitätsverhältnis der einfallenden zur geschwächten Strahlung, so erhält man nach Elliott, Ambrose und Temple den mittleren Orientierungswinkel, definiert nach Hermans, durch die Beziehungen

$$\frac{\log I_0/I_{\parallel}}{\log I_0/I_{\perp}} = 2 \cos^2 \vartheta \quad (10a)$$

für ein Moment genau parallel zur Achse schwingend und

$$\frac{\log I_0/I_{\parallel}}{\log I_0/I_{\perp}} = \frac{\sin^2 \vartheta}{2 - \sin^2 \vartheta} \quad (10b)$$

für ein senkrecht zur Achse schwingendes Moment.

In diesen Beziehungen steckt die Voraussetzung, daß jedes Molekül wie eine einheitlich orientierte, also gestreckte Kette absorbiert und ferner ungestört von den Nachbarketten absorbiert. Solange wir daher nicht wissen, ob eine Kette als Ganzes oder in Stücken schwingt, und wie weit die Intensität und Struktur der Banden von der Wechselwirkung zwischen benachbarten Ketten, also vom Ordnungszustand abhängt, sind quantitative Aussagen unmöglich. Es sind also zum Teil dieselben Unsicherheiten, die wir von der Doppelbrechung her kennen. Doch ist die Ultrarot-Analyse, die in den einzelnen Banden auf die Strukturfeinheiten viel differenzierter anspricht als die über alles mitteilende Doppelbrechung, wesentlich geeigneter, die obengenannten Einflüsse zu klären und in Kombination mit Röntgendaten etwas Näheres über die Orientierung der Ketten in Amorphen zu sagen.

Abgesehen von der hier besonders interessierenden Orientierung im Amorphen verspricht die Ultrarot-Analyse in Verbindung mit Röntgenuntersuchungen ein wichtiges Hilfsmittel bei der Analyse der Eigenschwingungen von Hochpolymeren und der Lage bestimmter absorbierender Gruppen im Gitter zu werden.

In diesem Zusammenhange sei nur noch erwähnt, daß man nach den ersten orientierenden Versuchen von Elliott, Ambrose und Temple an 6,6-Nylon beim Auftreten von Wasserstoffbrücken aus den relativen Intensitäten der zugehörigen Bindungsschwingungen im normalen und im H-Brückenzustand auf die relative Häufigkeit, also den Absättigungsgrad der H-Brücken schließen kann und damit eine weitere Aussage über die Ordnung erhält.

Diskussionsbemerkungen:

Diskussionsleiter: E. Jenckel (Aachen)

Mit 7 Abbildungen

H. H. Pfeiffer (Bremen). Die Wienerschen Ausdrücke für Zylinder- und für Lamellardoppelbrechung sind zwar von isotropen Komponenten der Mischkörper abgeleitet worden, aber auch anwendbar, wenn eine oder beide Komponenten des Mischkörpers anisotrop sind. Es ist dann nur das arithmetische Mittel der Brechkoeffizienten der betreffenden Komponente bzw. beider für n_1 , n_2 einzusetzen. Wie A. Möhring [Kolloid-Beih. 23, 162 (1926)] darlegt, ist diese Approximation nur bei sehr starker Doppelbrechung, wie sie

²⁹⁾ Brenschede hat auch an Polycaprolaktam einen solchen Einfluß der Temperung auf die Doppelbrechung beobachtet.

³⁰⁾ Glatt und Eliss, J. chem. Phys. 16, 884 (1948).

³¹⁾ Über einen neuen Durchlässigkeitspolarisator, vgl. Elliott und Ambrose, Nature 179, 641 (1947); sowie Elliott, Ambrose und Temple, J. opt. Soc. Am. 38, 212 (1948).

³²⁾ Elliott, Ambrose und Temple, J. chem. phys. 16, 878 (1948).

bei biologischen Objekten wohl nie, bei den behandelten Hochpolymeren sicher auch kaum irgendwann vorkommt, nicht mehr zulässig. [Vgl. H. H. Pfeiffer, Das Polarisationsmikroskop als Meßinstrument in Biologie und Medizin 12, (Braunschweig 1949)].

Ich möchte bemerken, daß ich die Auffassung hege, daß mindestens an weniger kondensierten Systemen als den Hochpolymeren, vor allem an hochgequollenen Gelen und Solen, polarisationsmikroskopisch recht mannigfaltige Möglichkeiten zu quantitativen Aussagen über den Orientierungsgrad gegeben sind, so etwa: Ermittlung (a) des „Streuwinkels“ [A. Frey-Wyssling, Jb. wiss. Bot. 90, 705, 720 (1942); Chromosoma 2, 473 (1943)], (b) des Doppelbrechungs-„Ausfalles“ bei Vergleich der Ergebnisse nach der Imbitions-methode H. Ambronn's und der Bestimmung der beiden Koeffizienten mittels der F. Beckeschen Lichtlinie [H. Speich, Dissert. (Zürich 1941)], (c) der Abweichung des Maximums der Doppelbrechung von jener beim Produkt $\delta_1 \delta_2$ der beiden Komponenten des Mischkörpers [Bear, Schmitt und Young, Proc. Roy. Soc. London B, 123, 505 (1937); H. H. Pfeiffer, Z. Naturforsch. 4b, 307 (1949)], (d) der Extrapolation maximaler Anisotropie bei genügend hohem Auslöschungswinkel [Pfeiffer: Nature London 162, 419 (1948)]. Ich bin noch dabei, die Koinzidenz von nach allen diesen Methoden erhaltenen Werten eines „Orientierungsgrades“ miteinander zu vergleichen, und möchte mich daher darüber erst später äußern.

H. A. Stuart (Hannover). Wirklich quantitative Werte können auch diese Methoden nur bei Kenntnis des inneren elektrischen Feldes und seiner Anisotropie liefern. Qualitative Aussagen sind natürlich möglich und auch sehr wertvoll, solange man sich der begrenzten Genauigkeit bewußt bleibt.

E. Jenckel (Aachen). Die Messung der Doppelbrechung ist außerordentlich bequem und schnell durchzuführen und daher so wichtig. Ich hoffe, daß die Auswertung solcher Messungen praktisch doch nicht so unsicher sein wird, wie Herr Stuart, grundsätzlich sicher richtig, es dargestellt hat.

H. H. Pfeiffer (Bremen). Besteht ein Unterschied in der Bewertung des UV-Dichroismus vor der des Ultrarot?

H. A. Stuart (Hannover). Der Unterschied zwischen der UV- und der UR-Absorption besteht darin, daß eine UV-Absorption für gewöhnlich nicht wie manche Kernschwingungen völlig anisotrop wird, d. h. nicht die Eigenschaften eines streng linearen Oszillators annehmen kann. Daher wird bei der Ultrarotabsorption in geeigneten Fällen die Richtungsabhängigkeit des Dichroismus noch ausgeprägter, so daß man für bestimmte Frequenzen polarisierende Filme herstellen kann. Aus diesem Grunde liefert die Ultrarotabsorption ein quantitativeres Maß für den Orientierungsgrad der Ketten.

O. Kratky (Graz). Sowohl bei der UR- als auch bei der UV-spektralanalytischen Untersuchung kann sich sowohl die Richtung einer Mehrfachbindung als auch die Lage eines ebenen Chromophors zu erkennen geben, wenn man mit polarisiertem Licht untersucht, wie das für die UV-Absorption vor allem Scheibe gezeigt hat. Die erste Untersuchung dieser Art an einem hochpolymeren Stoff (Tabakmosaikvirus) stammt von Scheibe, Butenand, Friedrich-Freksa und Hart-

wig. Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit dieser Methode seien die in den letzten Jahren an meinem Institut besonders von E. Schauenstein durchgeführten Untersuchungen der Faserproteine skizziert. Es ließ sich zeigen, daß dort eine echte Enol-Keto-Tautomerie vorliegt, wobei die Lage des Gleichgewichtes



durch alkalisches Milieu, sowie eine mechanische Deformation nach rechts verschoben wird. Die durch die Deformation bewirkte Parallellagerung der Ketten schafft offenbar die räumliche Voraussetzung für die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den CO- und NH-Gruppen benachbarter Polypeptidketten, wodurch, ganz im Sinne der wichtigen theoretischen Untersuchungen von K. Wirtz, eine Enolisierung begünstigt wird. Die Vorgänge erfolgen in dieser Art nur in makromolekularen Stoffen, eben den Faserproteinen, wo die Ausbildung eines ausgedehnten Systems von Wasserstoffbindungen möglich ist. Ein enzymatischer Abbau zerstört z. B. weitgehend oder vollständig die Fähigkeit zur Enolisierung. — Die C=N-Bindung verrät sich durch eine Absorption in der Gegend von 4000 mm^{-1} (also $2500 \text{ \AA}$), durch deren Messung auch der Enolanteil festgestellt werden kann. Die bevorzugte Absorption bei bestimmter Schwingungsrichtung läßt die räumliche Lage der C=N-Bindung erkennen, womit in jenen Fällen, wo die Struktur gut bekannt ist (z. B. Seidenfibroin), eine Kontrolle der gegebenen Deutung für die 4000 mm^{-1} -Bande möglich war, während in anderen Fällen die so festgestellte mittlere Lage der C=N-Richtung einen Beitrag zur Konfigurationsbestimmung der betreffenden Proteine liefert (z. B. bei Kollagen).

Auch über die Lage des ebenen Tyrosinchromophors ließ sich im Falle des Seidenfibroins eine Aussage machen. Mit dem Einschnappen der Wasserstoffbrücken ist nämlich eine Ausrichtung der offenbar vorher viel beweglicheren Tyrosinreste gekoppelt.

Die Anwendbarkeit dieser Methode auch für viele andere Fragen des übermolekularen Aufbaues liegt auf der Hand.

H. H. Pfeiffer (Bremen). Wenn Vortr. die messende Polarisationsmikroskopie für die Analyse des Ordnungszustandes speziell der Hochpolymeren so gering achtet, wie schätzt er dann den Wert UV-dichroitischer Messungen ein? Im Zusammenhange mit der Kontroverse T. Caspersens [Chromosoma 1, 605 (1940)] mit Polarisationsmikroskopikern (W. J. Schmidt, H. H. Pfeiffer) über die von Caspersen angenommene weit größere Empfindlichkeit der UV-dichroitischen Methode, was aber von A. Frey-Wyssling [Chromosoma 2, 473 (1943)] widerlegt worden ist, würde mir die Antwort des Vortragenden wertvoll sein.

H. A. Stuart (Hannover). Zu einer quantitativen Auswertung müßte man die Anisotropie der betreffenden UV-Absorption, ihren Zusammenhang mit der Konstitution der absorbierenden Moleküle und schließlich auch die Abhängigkeit von der molekularen Ordnung (inneres Feld) kennen. Trotzdem sind derartige Messungen qualitativ sehr aufschlußreich.

H. H. Pfeiffer (Bremen). Ich habe zwar keine Erfahrung über die Technik, kann aber erwähnen, daß M. Loquin [Microscopie (Paris) 1, 46, 49 und 61 (1948)] mit gutem Erfolge polarisiertes Fluoreszenzlicht für die Untersuchung der Mizellarstruktur des Protoplasmas angewandt hat und den Vorteil der Polarisierungstechnik in der Fluoreszenzmikroskopie diskutierte.

O. Kratky (Graz). Ich möchte darauf hinweisen, daß die $C=N$ -Bindung in der Valenzrichtung schwingendes polarisiertes UV-Licht etwa eine Größenordnung stärker absorbiert als senkrecht dazu schwingendes.

W. Kast (Krefeld). Eine solche gerichtete Lichtabsorption langgestreckter Moleküle ist auch von p-Azoxyanisol her bekannt. Der Kristall, in dem die Moleküle einander parallel liegen, absorbiert für polarisiertes Licht, das parallel zu den Molekülachsen schwingt, schon vom blaugrünen an, während Licht, das senkrecht dazu schwingt, bis zum Ultraviolett durchgelassen wird. Dasselbe gilt auch für die etwa durch ein Magnetfeld ausgerichtete kristalline (mesomorphe) Schmelze dieses Stoffes.

H. A. Stuart (Hannover). Es sei nochmals betont, daß man aus der Doppelbrechung und dem Ultrarotdichroismus nur einen mittleren Orientierungsgrad ableiten kann, der grundsätzlich durch beliebig viele verschiedene Verteilungsfunktionen verwirklicht werden kann. Die eigentliche Verteilungsfunktion kann man vorläufig nur mittels Röntgeninterferenzen bestimmen.

A. Smekal (Graz). Zur Anwendung der Spannungsdoppelbrechung bei durchsichtigen Hochpolymeren sei hervorgehoben, daß geeignete optische Kompensatoren hohe Meßempfindlichkeiten bereits für sehr kleine Kräfte zu verwirklichen erlauben. Bei Benutzung eines Kompensators nach Szivessy konnten Professor Yoichi Kidani und ich 1937 an elastisch verformten Steinsalzkristallen, die senkrecht zur Würfebene homogen gedrückt wurden, von einigen g/qmm aufwärts gut reproduzierbare Messungen anstellen. Durch geeignete Maßnahmen wie Rotieren des Analysators und lichtelektrische Registrierung dürfte es nicht schwierig sein, noch zehnmal höhere Meßempfindlichkeiten zu erzielen. Im übrigen kommt es natürlich auf das stoffeigene Maß der Doppelbrechung an, von welchen Minimalverformungen aufwärts an einem Hochpolymeren Messungen ausführbar sind. Daher sei hier noch auf die Erfahrungen der Spannungsoptiker hingewiesen, die eine Anzahl von glasklaren Kunststoffen mit besonders starken Doppelbrechungen herausgefunden haben.

H. A. Stuart (Hannover). Gewiß, ich erinnere an den Braceschen Kompensator. Doch man muß besonders klare Objekte haben.

A. Smekal (Graz). Nachdem bisher — abgesehen von der Spannungsoptik — die Doppelbrechung nur für homogene Verformungen gemessen zu sein scheint, kann man fragen, ob zusätzliche Aussagen bei Anwendung von inhomogenen Verformungen gewonnen werden könnten? Nach unseren Erfahrungen muß im übrigen damit gerechnet werden, daß die einer äußeren homogenen Beanspruchung entsprechende innere Spannungsverteilung des Präparates nur im statistischen Sinne ebenfalls

homogen ist, und daß ihre tatsächliche Inhomogenität als solche besonders bei geringen Verformungsgraden erkennbar wird, z. B. durch das Bestehen eines nichtlinearen, aber reversiblen Zusammenhanges zwischen äußerer Beanspruchung und mittlerer Doppelbrechung.

H. A. Stuart (Hannover). Es gibt bei den Hochpolymeren eben kaum genügend glasklare Objekte zur Durchführung solcher Versuche.

A. Smekal (Graz). Dieser Pessimismus dürfte auf Grund der Erfahrungen der Spannungsoptik nicht in vollem Umfange gerechtfertigt sein.

W. Brenschede (Leverkusen) (mit 3 Abb.). Im vorangehenden Referat hat Stuart meine experimentellen Befunde¹⁾ über die durch Tempern bewirkte starke Zunahme der Doppelbrechung schwach gestreckter Polyamid- und Polyurethanfäden genauer zu deuten versucht.

Es ist zweifellos richtig und geht aus den Röntgendiagrammen hervor, daß beim Kaltverstrecken bevorzugt die Blättchenebenen orientiert werden, während beim nachträglichen Tempern die vernachlässigte Achsenorientierung aufholt. Dieser letzte Vorgang soll nach Stuart dadurch zustande kommen, daß beim Tempern Spannungen aktiviert werden, die beim Kaltverstrecken entstanden und bei gewöhnlicher Temperatur noch eingefroren sind.

Diese Vorstellung ist insofern unbefriedigend, als hier eine Spannung letztlich als Ursache der Verbesserung der Gitterordnung angesehen wird, die erst durch Verstrecken erzeugt werden muß. Denn auch unverstrecktes Material verbessert durch Tempern seine Gitterordnung nach genau denselben Gesetzmäßigkeiten, wenn man als Kriterium die Dichte, die Schärfe der Röntgenreflexe oder die Härte heranzieht. Oder man wäre gezwungen, die Verbesserung der Gitterordnung und die Verbesserung der Achsenorientierung als zwei voneinander unabhängige Vorgänge zu betrachten.

Vielleicht sind zur Klärung dieser Fragen einige Beobachtungen über Schrumpfung und Längung von gestreckten Polyurethanfäden dienlich. Wenn man schwach verstreckte Fäden, die noch im unterkühlten Zustand sind, plötzlich erwärmt, mißt man in den ersten Sekunden eine starke Schrumpfung, der dann ebenso plötzlich eine Längung folgt. Abb. 1 zeigt solche Messungen an verschieden stark verstreckten Proben. Vom Zeitpunkt 0 an wurden die Fäden bei Zi.-Temp. beobachtet. (Schwach zurückkriechen) Im Zeitpunkt 5 min.

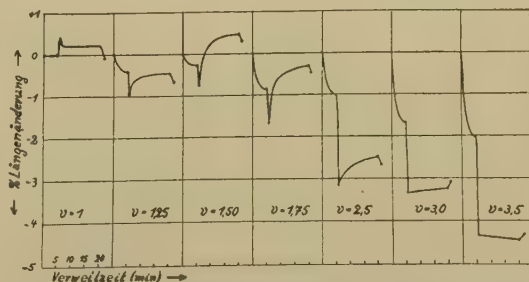


Abb. 1 Längenänderungen an Polyurethanfäden in Abhängigkeit von Zeit und Verstreckung bei bestimmter thermischer Behandlung

¹⁾ W. Brenschede, Z. Elektrochem., 54, 191 (1950).

wurden sie auf 40° in Öl erwärmt (Schrumpfung und Längung). Im Zeitpunkt 20 min. wurden sie wieder auf Zi-Temp. abgekühlt. Die nach Erwärmen sofort einsetzende Schrumpfung geht offenbar auf Spannungen in den amorphen Bereichen zurück, die bei Zi-Temp. noch eingefroren, beim Erwärmen aber in Tätigkeit treten können (Thermorückfederung). Sie bewirken auch eine geringe Desorientierung der kristallinen Bereiche. Dann aber gewinnt kurze Zeit danach der eigentliche Kristallisationseffekt die Oberhand, der mit einer Längung verbunden ist, offenbar und wie wir annehmen, weil eine Verbesserung der Gitterordnung über größere Bereiche nur möglich ist durch Zusammenschluß kleinerer Bezirke und Hineindreihen in eine gemeinsame Richtung (Streckrichtung). Dieser Vorgang beansprucht als Ordnungsvorgang eine längere Zeit als die sofort einsetzende Schrumpfung.

Selbstverständlich kann man für diesen letzten Prozeß vornehmlich das Verdrehen innerhalb der

Blättchenebenen verantwortlich machen, doch wird der Vorgang dadurch nicht verständlicher. Der Kristallisationsprozeß läuft in Richtung des geringsten Widerstandes, die mit der Streckrichtung identisch ist. Ungeklärt bleibt die Frage, warum dieser Prozeß von einer vorangehenden Streckung nicht beeinflusst wird.

Eine weitere Beobachtung sei noch hinzugefügt, die über die inneren Spannungen in gestreckten Fäden Auskunft geben könnte. Das Ausmaß der Schrumpfung ist in erster Linie eine Funktion der angewandten Höchsttemperatur, die Zeit hat nur geringen Einfluß, wenn man sich in der Größenordnung von Minuten oder Stunden bewegt. Der irreversible Schrumpfungsverlauf ist in Abb. 2 dargestellt. Wird von einer bestimmten Höchsttemperatur wieder abgekühlt, so bewegt man sich auf den durch Pfeile gekennzeichneten reversiblen Ästen. Auch diese zeigen an, daß ausgestreckte Fäden in Längsrichtung einen negativen Temperaturkoeffizienten der Ausdehnung besitzen. In Abb. 3 sind diese reversiblen Äste von verschieden stark verstreckten Fäden dargestellt. Man erkennt den kontinuierlichen Übergang vom positiven zum negativen Temperaturkoeffizient. Die gedehnten amorphen Bereiche erzeugen offenbar eine mit der Temperatur ansteigende Rückstellkraft.

H. A. Stuart (Hannover). Zur Deutung der durch Temperung verbesserten Orientierung bei mäßig verstreckten Polyurethanfäden sieht man vorläufig zwei Möglichkeiten.

1. Eine Drehung der unter Spannung sitzenden Kristallite, wobei der kristalline Anteil insgesamt konstant bleibt. In diesem Falle wächst die Intensität im Äquator auf Kosten der Intensität in den übrigen Winkelbereichen.

2. Beim Tempern tritt eine zusätzliche Kristallisation auf, und zwar bevorzugt in der Streckrichtung, weil hier die Kettensegmente besser vorgeordnet sind. In beiden Fällen wird die Intensität im Äquator relativ stärker. Eine Beantwortung der

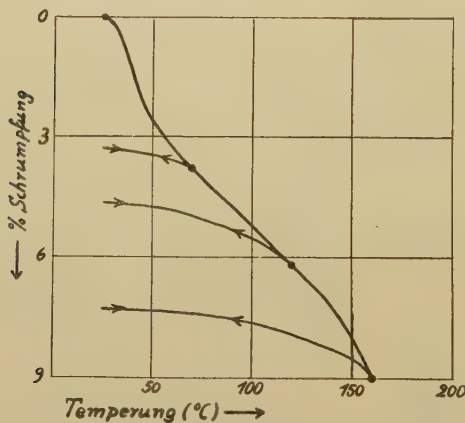


Abb. 2 Schrumpfung in Abhängigkeit von der Temperatur

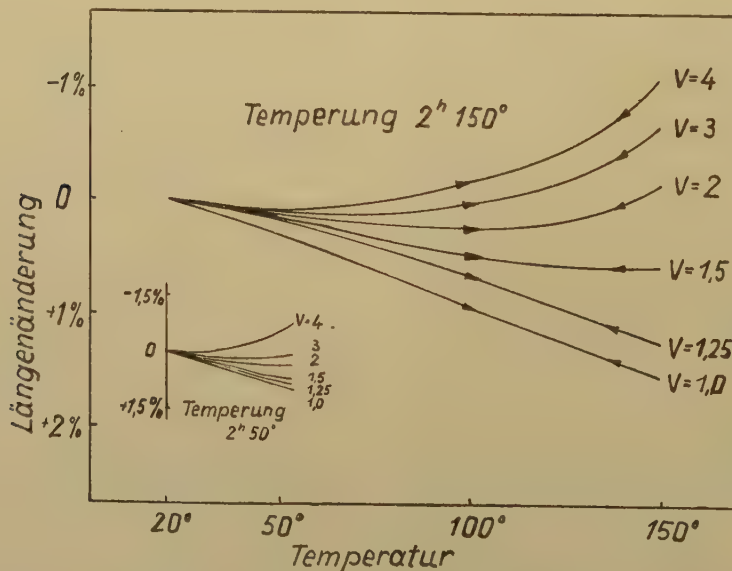


Abb. 3 Reversible Dehnung für 50° und 150° Temperatur bei verschiedenem Verstreckungsgrad

Frage, welcher Mechanismus vorliegt, bzw. ob beide Vorgänge parallel nebeneinander bestehen, läßt sich nur durch genauere, möglichst absolute Intensitätsmessungen über den ganzen Winkelbereich und durch zusätzliche Dichtemessungen beantworten.

E. Jenckel (Aachen). Sollte man nicht daran denken, daß eine Kristallisation, die zur Längung führt, von einem Keim ausgeht?

W. Brenschede (Leverkusen). M. E. sprechen die Versuchsergebnisse gegen eine strenge Trennung von Keimbildung und Wachstum wie sie bei Niedermolekularen gegeben ist. Bei Hochmolekularen ist offenbar eine außerordentlich umfangreiche Umordnung (Rekristallisation) vonnöten, um die Gitterordnung zu verbessern, demgegenüber das Vorhandensein von diskreten Keimen unbedeutend ist. Diese Umordnung erfolgt demnach nicht zentral von einem Keim aus, sondern summarisch und spontan über einen größeren Bereich. Bei den hier zugrundeliegenden Hochpolymeren wären zwar solche Keime in Form mesomorpher Bereiche vorhanden, jedoch warum sollen diese bevorzugt orientiert sein? Beim Kautschuk werden solche Bereiche erst durch starkes Strecken erzeugt und liegen dann allerdings bevorzugt in Dehnungsrichtung.

O. Kratky (Graz) (mit 1 Abb.). Bei höherer Temperatur wird zweifellos die Verknäuelung amorpher Bereiche mehr und mehr zunehmen, womit ein der Kristallisation entgegengerichteter Prozeß begünstigt wird. Wie sollte man also, im Sinne der zweiten von Herrn Stuart angegebenen Möglichkeiten verstehen, daß die Temperaturerhöhung im Gegenteil die Kristallisation begünstigt? Ich glaube daher an die erste der von Herrn Stuart gegebenen Deutungen, nämlich die verbesserte Orientierung der vorher schon bestanden habenden kristallinen Bereiche. Ein solcher Effekt kann gerade aus der erhöhten Verknäuelung in den amorphen Bereichen gut verstanden werden, denn bei mäßiger Orientierung bewirkt diese, wenn die äußere Länge konstant gehalten wird, einen Zug auf die geordneten Bereiche in der Dehnungsrichtung, der natürlich zu einer Verbesserung ihrer Ausrichtung führt. Die beigelegte Abbildung veranschaulicht dies symbolisch.

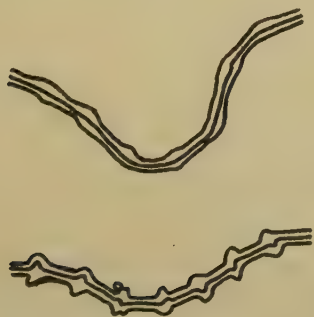


Abb. 4 Oben vor, unten nach Temperung

W. Brenschede (Leverkusen). Die kurzzeitige Schrumpfung beträgt nur 1-2%, dann erfolgt bereits die Längung.

W. Kast (Krefeld). a) Die Diskrepanz: schlechte Doppelbrechung bei guter röntgenographischer Orientierung ist nur scheinbar. Sie rührt daher, daß hier, worauf Herr Stuart schon hinwies, stets eine merklich bevorzugte Blättcheneinstellung vorliegt. Die Orientierung der Achsen und damit auch die Doppelbrechung ist darum schlechter, als die Orientierung der Blättchenebenen (Äquatorreflexe) es vortäuscht.

Wenn man dem optischen Orientierungsfaktor

$$f_0 = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \beta_m \text{ den röntgenographischen Orientierungsfaktor } f_x = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \beta \text{ gegenübergestellt, so}$$

muß in beiden Fällen unter β natürlich der Winkel zwischen Molekülachse oder Richtung des Molekülsegmentes und Faserachse oder Dehnungsrichtung verstanden werden. $\sin^2 \beta$ kann, wie früher gezeigt, aus schiefen Aufnahmen eines Meridianreflexes abgeleitet werden, nicht aber aus Äquatorreflexen, es sei denn, es existierten, wie bei Hydratzellulose, zwei aufeinander senkrechte paratrophe Flächen.

Die Gegenüberstellung von f_0 und f_x bei verschiedenen Verstreckungen und Temperaturen würde sicher neue Einblicke in diese Vorgänge geben und entscheiden lassen, wieweit sie im kristallinen und amorphen Bereich verlaufen.

Im übrigen konnte das von Herrn Stuart vorgeschlagene Modell für die Wirkung der Temperung (Aufrichtung der mit schiefen Achsen senkrecht zum Radius verhakten Blättchenebenen) unter Lösung der inneren Spannung schon mit Erfolg für die Tempervorgänge an Zellulosefasern benutzt werden und entspricht auch unserer Deutung der festgestellten Zunahme der Orientierungsgüte beim Tempern verschieden stark verstreckter Perlondrähte (s. dazu auch die Diskussion zum Referat Kast).

b) Der Ansatz $\Delta n = (n_1 - n_2) \cdot g(k)$, also die Zerlegung der Doppelbrechung in ein Anisotropieglied und ein Richtungsglied (oder ein Kraftglied, wenn der Zusammenhang zwischen der äußeren Kraft und der inneren Ausrichtung bekannt ist), ist bei kristallinen (mesomorphen) Flüssigkeiten ganz üblich. Die Ausrichtung dieser Schmelzen, z. B. durch ein Magnetfeld, führt leicht zur Sättigung und dabei zu einer Doppelbrechung von etwa dem halben Betrage der Kristalle. Wahrscheinlich ist aber der Unordnungsgrad der mesomorphen Gebiete (also der Parallelisierung der Moleküle) hier bei der großen Entfernung vom Schmelzpunkt noch geringer — man spräche bei den Polyamiden überhaupt besser nur von „unterkühlten mesomorphen Strukturen“ —, der Ansatz desselben Anisotropiegliedes für die kristallinen und die mesomorphen Gebiete also berechtigt. Und der Volumenanteil der Gebiete, in denen die Molekülsegmente nicht parallel liegen, sondern sich überkreuzen, dürfte so klein sein, daß er den Anisotropiefaktor der „amorphen“ und „mesomorphen“ Gebiete zusammen nicht merklich herabsetzt.

Die trüben, mesomorphen Schmelzen, die mit steigender Temperatur sprunghaft in gewöhnliche klare Flüssigkeiten übergehen, nach unten aber leicht tief unterkühlbar sind, treten bei Molekülen auf, die bei hinreichender Stäbchenform über ihre ganze Länge keine wesentlichen Schwankungen der Kohäsionsinkremente aufweisen. Sie ordnen sich deshalb unterhalb der Klärtemperatur spontan über mikroskopische Gebiete mit ihren Achsen

sen parallel, können jedoch um diese Achsen noch frei rotieren und sind in der Achsenrichtung willkürlich gegeneinander verschoben und beweglich. Da die Moleküle der Polyamide aber in ihren gegenseitigen CO- und NH-Gruppen starke Attraktionszentren besitzen, die, wenn sie einmal eingeschnappt sind, sich nicht so leicht wieder lösen können, wie die Gegenwirkung der mechanischen Beanspruchung der Polyamide zur Temperung es verlangt, muß man wohl annehmen, daß es hier nicht die einzelnen Moleküle sind sondern die einzelnen Rostebenen, innerhalb derer die Wasserstoffbindungen zwischen den Molekülketten sich abgesättigt haben, die in den „vorgeordneten“ Gebieten parallel liegen und die ebenso leicht bei der Temperung in der richtigen gegenseitigen Lage einschnappen, wie sie durch mechanische Beanspruchung daraus wieder entfernt werden.

W. Brenschede (Leverkusen) verweist nochmal aufs Röntgenbild: im Amorphen Orientierung gradlinig, im Getemperten sehr schroffer Anstieg.

F. H. Müller (Marburg). Die Fasern wurden zur Erwärmung in ein Ölbad getaucht. Wurde berücksichtigt, daß die Wärmeleitung nach innen eine gewisse Zeit braucht? Vielleicht könnte auch dies bei der Folge von Schrumpfung-Längung eine Rolle mit spielen? Die Wärmeleitvermögen bei Hochpolymeren sind ja relativ schlecht. Im übrigen erscheint mir die Brenschedesche Erklärung durchaus plausibel.

W. Brenschede (Leverkusen). Die Fäden hatten eine Stärke von nur 2/10 mm und das Material ist über diesen Querschnitt völlig homogen verstreckt.

A. Peterlin (Ljubljana). Die Erklärung, die Brenschede zu seinen Messungen an Polyurethan gegeben hat, scheint mir sehr vernünftig zu sein. Es ist kein Widerspruch da, wenn man beim Tempern zwei gegenläufige Effekte findet, einmal Schrumpfung und dann Längung, und nun beide Effekte als Folge der Umordnung der Molekülteile, also der Kristallisation bzw. der größeren Beweglichkeit der Ketten bei erhöhter Temperatur deutet. Man darf nur nicht vergessen, daß beide Effekte an verschiedenen Stellen des Körpers auftreten. Die Kristallisation setzt an den Grenzen der schon gut geordneten Gebiete, also in der Übergangszone von den Kristalliten zum Amorphen, ein und wird gerade durch erhöhte Temperatur begünstigt, weil die nun beweglicheren Ketten leichter die für den Gitterbau nötige Lage einnehmen können, weil sie also leichter in das Gitter einschnappen. Andererseits wird die Unordnung in den wild verknäuelten, also amorphem Gebieten bei erhöhter Temperatur noch größer, wegen erhöhten Platzbedarfes dehnt sich der Faden aus. Im allgemeinen wird dieser zweite Effekt bei Tempern zuerst auftreten und durch Bewegungen der Kettenteile an den Grenzen der orientierten Gebiete die nachträgliche Kristallisation auslösen.

Da die Doppelbrechung äußerst empfindlich auf jede Änderung der Anisotropie des inneren Feldes reagiert, könnte man umgekehrt aus dem Verlauf der Doppelbrechung bei Dehnung, die mit Kristallisation verbunden ist, die Änderungen des inneren Feldes beim Übergang amorph-kristallin untersuchen. Man müßte dafür jedenfalls die Verhältnisse in beiden Grenzfällen kennen, was nur bei sehr wenigen Substanzen der Fall sein wird. Hätte man

diese Kenntnisse, so könnte man aus den Abweichungen der Doppelbrechung von der Summe der Beiträge amorph-kristallin, deren Mengenanteile man aus Röntgenmessungen bestimmen kann, auf den Gang der Anisotropie des inneren Feldes schließen.

F. H. Müller (Marburg) (mit 1 Abb.). Kautschuk z. B. zeigt nach den bekannten Messungen von Witstadt²⁾ einen Verlauf der DB mit dem Dehnungsgrad derart, daß man den Einfluß von Kristallisationseffekten unbedingt annehmen muß. Es besteht guter Grund, den Einfluß der Kristallisation von da zu rechnen, wo die Kurven für verschiedene Temperaturen aufspalten, und man kann in 1. Näherung wohl den Anteil durch Kristallisation in dieser durch den Kurvenverlauf nahegelegten Weise abtrennen (Abb. 5).

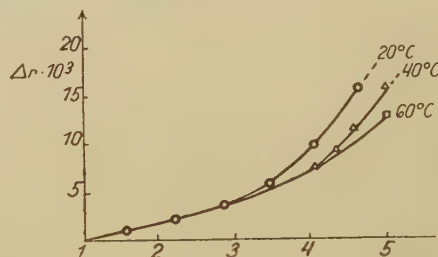


Abb. 5 Doppelbrechung ($\Delta n \cdot 10^3$) von Kautschuk als Funktion des Dehnungsgrades v . (Parameter: Temperatur)

Ich habe mich früher schon öfter gefragt, ob man aus diesen Messungen, die sich zweifellos heute an weiteren Substanzen ergänzen lassen würden, nicht weitere Folgerungen gerade in der von Herrn Peterlin angedeuteten Richtung über die Anisotropie des inneren Feldes ziehen könnte.

A. Keller (Manchester). Neulich haben Nielsen und Buchdahl³⁾ Experimente mit Polystyrol-Filmen ausgeführt, bei denen gezeigt wird, daß das Verhältnis Doppelbrechung-Spannung bei beliebiger Spannung konstant bleibt. Es ändert sich nicht mit dem Molekulargewicht, und es hängt nur sehr wenig von der Temperatur ab. Dabei wurden die Dimensionsänderungen beim Strecken berücksichtigt. Wenn nun der gestreckte Film, etwas oberhalb der Erweichungstemperatur gehalten, relaxiert, so bleibt das Verhältnis Doppelbrechung-Spannung auch bei abnehmender Spannung wieder konstant. Wenn nach beliebiger „Relaxierungszeit“ die äußeren Kräfte aufgehoben werden, so kehrt der Film in seinen ursprünglichen Zustand zurück.

F. H. Müller (Marburg) (mit 1 Abb.). Der Zusammenhang von DB, Spannung, Temperatur und Relaxation, bes. bei Polystyrol, aber auch für andere Hochpolymere, wurde experimentell in allen Einzelheiten von mir schon in den Jahren 38/39 untersucht und schließlich 1941 zusammenfassend (Koll. Z. 95, 1941) in einer sehr ausführlichen Arbeit veröffentlicht. Die Ergebnisse stehen offensichtlich in voller Übereinstimmung mit denen der erwähnten Arbeit, die ich leider noch nicht sah. Die theoretische Deutung seinerzeit dafür, daß das Verhältnis von mech. Spannung und DB stets konstant und praktisch unabhängig von der Temperatur ist, wurde allerdings

²⁾ W. Wittstadt, Kautschuk 15, 11 (1939).

³⁾ Z. B. J. Colloid Sci. 5, 282 (1950).

noch durch Zwischenschaltung einer nicht so ganz sicheren Raumrichtungsverteilungsfunktion der monomeren Reste (nicht der Segmente) in Abhängigkeit von der Dehnung gewonnen. Da aber die spezielle Form dieser Richtungsfunktion sich wieder heraushebt, behalten diese seinerzeitigen Folgerungen schon volle Gültigkeit, wenn sie auch noch, da erstmalig ein Zusammenhang zwischen Doppelbrechung und Anisotropietensor der Bauelemente (z. B. neg. Vorzeichen der DB beim Polystyrol) hergestellt wurde, gewisse Unvollkommenheiten aufwiesen. W. Kuhn u. Grün⁴⁾ haben dann 1942 unter Zuhilfenahme des Segmentbegriffes eine exakte Ableitung der Verhältnisse gegeben.

Diese oben erwähnten Untersuchungen blieben wohl, da 1941 im Kriege erschienen, relativ unbekannt, zumal in dieser einen umfangreichen Arbeit das Problem von DB, mechanischer Verformung, innerer Spannung und angelegter Spannung, Relaxation, Temperaturabhängigkeit, Erweichung, Einfriervorgang, gebundener und freier Diffusion in Hochpolymeren behandelt wurde, um ein geschlossenes Gesamtbild des Verhaltens von Polystyrol und ähnlichen Kettenpolymerisaten zu erhalten. Die DB-Frage stellte also nur einen Teilausschnitt dar.

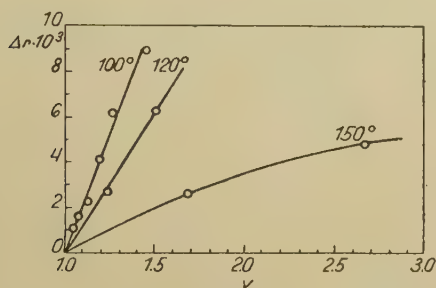


Abb. 6 Doppelbrechung ($\Delta n \cdot 10^3$) von Polystyrol als Funktion des Dehnungsgrades ν . (Parameter: Temperatur, bei der die Reckung stattfand).

Nach unseren Messungen ergaben Reckungen bei höheren Temperaturen für gleiche relative Dehnung kleinere DB und entsprechend kleinere mechanische Spannungen (Abb.). Wir erklärten dies dadurch, daß bei höheren Temperaturen die Zahl der „dynamischen Haftpunkte“ geringer ist, die Substanz ein weitmaschigeres Netz bildet.

A. Keller (Manchester). Das Merkwürdige dabei eben ist die Tatsache, daß der teilweise relaxierte Film wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt, unabhängig von der Spannung im gestreckten Zustand. Das ist unabhängig davon, wie weit die Relaxation vorgeschritten ist.

E. Jenckel (Aachen). Solange noch ein Netzwerk mit Haftpunkten chemischer oder physikalischer Natur vorhanden ist, muß der Film wieder schließlich in die ursprüngliche Form zurückkehren. Ob auch das Netzwerk aufgelöst wird, ist eine Temperaturfrage.

⁴⁾ Kuhn, W. und F. Grün, Kolloid-Z. 101, 248 (1942).

F. H. Müller (Marburg). Vielleicht ist dies von Herrn Keller erwähnte Verhalten gar nicht so merkwürdig. Man würde ein solches Verhalten erwarten, solange die Temperatur noch nicht so hoch ist, daß noch eine ausreichende Zahl von „Haftpunkten“ (zufällig so engen Verschlingungen der Polystyrolketten, daß sie nicht gelöst werden können) bestehen bleibt, daß durch diese die „Erinnerung“ an die ursprünglich vorhandene Lagerung bzw. Form des Stückes gewahrt ist. Ich stimme in dieser Hinsicht mit Herrn Jenckel überein.

Mittag (Aachen) (mit 1 Abb.). Es ist nicht ohne weiteres möglich, aus den an verreckten Kunststoff-Folien gemessenen Doppelbrechungswerten auf den Orientierungszustand zu schließen. Dies wäre nur dann zulässig, wenn die Doppelbrechung tatsächlich nur auf eine Parallelisierung der Kettenmoleküle zurückzuführen wäre. Wie die Messungen an Polymethacrylsäuremethylester (PMM), Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC) ergeben haben, ist dies durchaus nicht der Fall. Man muß vielmehr — je nach der Temperatur und der Verreckungsgeschwindigkeit mit einem mehr oder weniger starken Anteil an Spannungsdoppelbrechung rechnen. Bis zu einer Temperatur von ca. 55° C ließen sich z. B. an PMM, PS und PVS diese

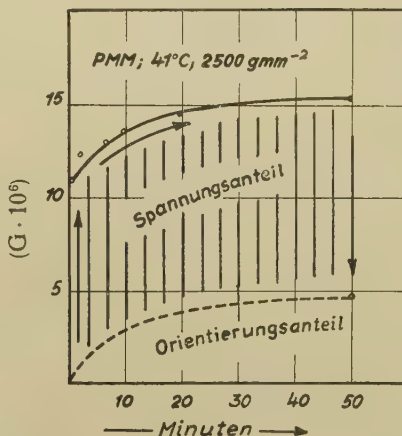


Abb. 7 Für Zerlegung von Spannungs- und Orientierungs-DB (Polymethacrylsäuremethylester).

Anteile experimentell quantitativ ermitteln. Zu diesem Zweck wurden 1 mm starke Folien aus dem betreffenden Material mit Gewichten unter Zugbelastung gesetzt und die Doppelbrechung von Zeit zu Zeit gemessen (s. Abb.). Die Gewichte bewirkten erstens eine Konstanzhaltung der Spannung, zweitens eine langsame Verformung des Materials. Nach Wegnahme der Gewichte ging die Spannung — und der ihr entsprechende Wert der Doppelbrechung — sofort zurück, während die Orientierung und die aus ihr resultierende Orientierungsdoppelbrechung sehr langsam abklang, wenn bei Temperaturen bis etwa 50° gearbeitet wurde. Aus der beigefügten Abbildung ist erkenntlich, daß der nach 60 Minuten erreichte Doppelbrechungswert einen 75 proz. Anteil an Spannungsdoppelbrechung aufweist, während die Orientierungsdoppelbrechung nur 25% des gemessenen Gesamtwertes ausmacht.

Dieses Verhältnis verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu Gunsten der Orientierungsdoppelbrechung. Für die Aufstellung einer Verteilungs-

funktion aus Doppelbrechungsmessungen müßte jedenfalls auf eine Trennung dieser beiden Effekte sorgfältig geachtet werden.

F. H. Müller (Marburg). Bei den von mir vorhin erwähnten Polystyrol-Untersuchungen wurde bei so hohen Temperaturen (nahe dem Erweichungsintervall oder innerhalb von ihm) gearbeitet, daß tatsächlich der Brewstereffekt keine Rolle spielen konnte. Ich gebe zu, daß man bei tieferen Temperaturen in Bereiche kommt, in denen man eine Abtrennung des Brewstereffektes, die aber nicht zu schwer aus dem zeitlichen Einstellungsverhalten möglich sein sollte, vornehmen muß, daß man also Energie- und Entropiemechanismen in ihrem gegenseitigen Verhältnis beachten muß.

O. Kratky (Graz). Die Gesamtdoppelbrechung setzt sich zusammen aus dem amorphen und kristallinen Anteil. Da der Gitterdoppelbrechungsanteil unbekannt ist, müßte man eine unabhängige Methode haben, um beide zu trennen.

A. Peterlin (Ljubljana). Man müßte die kristalline DB an rein kristallinem Material bestimmen.

O. Kratky (Graz). Das ist leider allgemein nicht möglich, weil meist keine entsprechenden Objekte zur Verfügung stehen.

W. Kast (Krefeld). Die Bestimmung von f_0 und f_x würde die Vorgänge in den „amorphen“ und „kristallinen“ Anteilen zu trennen gestatten.

O. Kratky (Graz). Dies reicht wohl nicht. Zunächst ist durch die Formdoppelbrechung der amorphen Bereiche eine exakt kaum erfassbare Komplikation bedingt. In getrockneten Fäden liefert diese aber wegen des kleinen Hohlraumvolumens sicher nur einen verhältnismäßig kleinen Beitrag zur Gesamtdoppelbrechung. Aber auch wenn wir diesen Anteil ohne erhebliche Fälschung der weiteren Diskussion vernachlässigen dürfen, so ist es trotzdem nicht möglich, aus f_0 und f_x den kristallinen und amorphen Anteil zu bestimmen. Ich möchte versuchen die Verhältnisse klarzustellen.

Denken wir uns die Substanz ideal geordnet und zu 100% kristallisiert; die dann auftretende spezifische Doppelbrechung sei mit $(n_{||}-n_{\perp})_{kr}$ bezeichnet. Sind bei gleicher idealer Parallelerichtung die Ketten wegen zu großer seitlicher Abstände aber nicht zum Kristallgitter „eingeschnappt“, so sei die spezifische Doppelbrechung mit $(n_{||}-n_{\perp})_{am}$ bezeichnet. Der Ordnungszustand in Bezug auf die Längsachse (Faserachse) des Objektes ist in beiden Fällen also der gleiche, das innere Feld entspricht aber im ersten Fall dem im Kristallgitter, in zweiten Fall dem im amorphen Anteil (im Mittel) vorhandenen. (Vgl. meine Diskussionsbemerkung zum Referat Würstlin). Vielfach wurde angenommen, daß sich die Doppelbrechung in diesen beiden Zuständen nur nach Maßgabe der Dichtendifferenzen unterscheidet. Daß aber der „Gitteranteil“ der Doppelbrechung sehr ins Gewicht fallen kann, haben wir erst kürzlich bei Messungen an Seidenfibroin feststellen können⁵⁾, wo der mit dem Zustandekommen von Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Polypeptidketten verbundene Übergang in die Enolform der Peptidkette



wie er durch Erniedrigung des pH-Wertes bis in die Gegend von 1 erreicht werden kann, die spezifische Doppelbrechung von etwa $7 \cdot 10^{-3}$ auf etwa $3 \cdot 10^{-3}$ erniedrigt. Auch im Falle der Zellulose z. B. kommt es im Kristallgitter zur Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Ketten, welche die Doppelbrechung in einer schwer beurteilbaren Weise beeinflussen können. Wir sind also im allgemeinen keineswegs berechtigt, $(n_{||}-n_{\perp})_{kr}$ und $(n_{||}-n_{\perp})_{am}$ gleichzusetzen, und haben in den meisten Fällen mangels rein amorpher und rein kristalliner Objekte nicht die Möglichkeit, sie getrennt zu bestimmen.

Die Doppelbrechung eines miszellaren Systems setzt sich also aus zwei Anteilen, dem kristallinen und dem amorphen, zusammen, und jeder stellt sich wieder als Produkt dreier Größen dar:

1. der spez. Doppelbrechung des ideal geordneten Körpers, $(n_{||}-n_{\perp})_{kr}$ bzw. $(n_{||}-n_{\perp})_{am}$;
2. dem relativen Gehalt der Substanz am betreffenden Anteil, den wir nach P. H. Hermans mit x für den kristallinen und $(1-x)$ für den amorphen Anteil bezeichnen;
3. dem Orientierungsfaktor f_{kr} bzw. f_{am} , der die Verringerung der Doppelbrechung durch die mangelhafte Parallelerichtung der Fadenmoleküle bzw. Mizellen zur Längsachse zum Ausdruck bringt.

Die spez. Doppelbrechung $(n_{||}-n_{\perp})$, wie wir sie messen, ist also gegeben durch:

$$(n_{||}-n_{\perp}) = x \cdot f_{kr} (n_{||}-n_{\perp})_{kr} + (1-x) f_{am} (n_{||}-n_{\perp})_{am} \quad (1)$$

Die Größe f_{kr} ist aus Röntgendaten zu entnehmen und entspricht dem f von P. H. Hermans, J. J. Hermans, D. Vermaas und A. Weidinger⁶⁾. Der von den gleichen Autoren definierte optische Orientierungsfaktor f_0 bedeutet den Quotienten der in irgendeinem Zustand gemessenen Doppelbrechung und der bei idealer Ordnung zu erwartenden. Er ist bei unserer Bezeichnungsweise durch den Ausdruck gegeben:

$$f_0 = \frac{x \cdot f_{kr} (n_{||}-n_{\perp})_{kr} + (1-x) f_{am} (n_{||}-n_{\perp})_{am}}{x (n_{||}-n_{\perp})_{kr} + (1-x) (n_{||}-n_{\perp})_{am}} \quad (2)$$

Wären f_{kr} und f_{am} bei allen Dehnungsgraden (Orientierungszuständen) gleich, die Orientierung also im kristallinen und amorphen Anteil dieselbe, so könnte man diese Größen aus dem Zähler des Bruches herausheben, und es würde sich der verbleibende Ausdruck gegen den Nenner kürzen, so daß wir erhielten:

$$f_0 = f_{kr} \text{ (oder } f_x)$$

Tatsächlich haben P. H. Hermans, J. J. Hermans und Mitarbeiter in einer sehr wertvollen Untersuchung gezeigt⁶⁾, daß bei fortschreitender Orientierung f_0 hinter dem röntgenographisch bestimmten f_x zurückbleibt. Daraus kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß $f_{am} < f_{kr}$. Ersetzen wir nämlich in Gleichung (2) die Größe f_{am} durch das Produkt $k \cdot f_{kr}$, wobei k einen entsprechenden Zahlenfaktor bedeutet, so ergibt sich:

$$f_0 = f_{kr} \frac{x (n_{||}-n_{\perp})_{kr} + k(1-x) (n_{||}-n_{\perp})_{am}}{x (n_{||}-n_{\perp})_{kr} + (1-x) (n_{||}-n_{\perp})_{am}}$$

⁵⁾ Gemeinsame Untersuchung mit E. Schauenstein.

⁶⁾ Rec. Trav. Chim. Pays Bas **65**, 427 (1946); Journ. Pol. Sci. **3**, 1 (1948).

Wir sehen, f_0 kann nur kleiner sein als f_{kr} , wenn k kleiner ist als 1, also f_{am} kleiner als f_{kr} . Es ist aber nicht möglich, den Faktor k auszurechnen; denn dazu müßte man alle anderen auftretenden Größen, nämlich x , $(n_{||} - n_{\perp})_{kr}$ und $(n_{||} - n_{\perp})_{am}$ kennen. Experimentell bekannt sind ja nur f_0 (aus optischen Messungen) und $f_{kr} \equiv f_x$ (aus Röntgenmessungen).

Wir sehen nun auch, wo die Schwierigkeit in der Bestimmung von x liegt: nämlich in der Unkenntnis von k oder f_{am} , $(n_{||} - n_{\perp})_{kr}$ und $(n_{||} - n_{\perp})_{am}$.

Stellen wir die Frage aber nun einmal anders und sehen wir, wie weit man bei in der Analyse unter Heranziehung sämtlicher auch aus Messungen anderer Art verfügbaren Daten kommen kann. Da stehen vor allem aus den bekannten P. H. Hermansschen Messungen (vgl. dessen Referat) Angaben für die Größe des kristallinen Anteils zur Verfügung. Leider enthalten die Gleichungen dann immer noch 3 Unbekannte, die mithin nicht bestimmt werden können. Wenn wir freilich $(n_{||} - n_{\perp})_{kr}$ und $(n_{||} - n_{\perp})_{am}$ gleichsetzen, also den Gitteranteil ignorieren oder nur den Dichteunterschied berücksichtigen, so liefert z. B. die Gleichung (2) bei bekanntem x sofort f_{am} , also die Orientierung des amorphen Anteils. Angesichts der Wichtigkeit einer solchen Feststellung für unsere Vorstellungen vom mesomorphen System wäre es äußerst wünschenswert, die theoretischen Voraussetzungen für die Ermittlung der optischen Konstanten des kristallinen und amorphen Anteils weiter zu entwickeln. — Es ist mir bewußt, daß diese Überlegungen etwas zu schematisch sind und daher eine in ihrem Sinne durchgeführte Analyse auch nur einen ersten Schritt in der vollständigen optischen Analyse bedeuten würde.

H. A. Stuart (Hannover). Am ehesten ginge das noch beim Polyäthylen, wo Zustände mittlerer Ordnung — mesomorphe Bereiche — noch am wenigsten auftreten werden, und wo das innere Feld noch am ehesten in den kristallinen und amorphen Bereichen gleichgesetzt werden kann.

F. H. Müller (Marburg). Bei Auswertung der oben erwähnten Kautschukmessungen von Wittstadt müßten also an sich mindestens die gleichzeitigen Angaben für den kristallisierten Anteil aus Röntgenbestimmungen vorhanden sein.

Man hat aber doch jetzt — im Gegensatz zu den 1941 erst gegebenen Möglichkeiten — Substanzen, die man außer im teilweise kristallisierten Zustand auch im völlig amorphen zur Verfügung hat. Man sollte z. B. am Terylen Messungen vornehmen. Auch Polyäthylen läßt sich wohl durch geeignete Behandlung völlig amorph gewinnen.

W. Brenschede (Leverkusen). Spannungs-DB nach Brewster und Orientierungs-DB zeigen doch im allgemeinen erhebliche größenordnungsmäßige Unterschiede.

Mittag (Aachen). Bei hohen Temperaturen ist die Spannungs Doppelbrechung klein, da in einem weichen Material die Kräfte zu einer Beanspruchung von Valenzwinkeln — die ja die Ursache der Spannungs Doppelbrechung ist — kaum aufgebracht werden können. Wenn aus der Zugkraft einer bei 80° und 50% verstreckten Polystyrol-Folie eine

überschlägige Schätzung der Spannungs Doppelbrechung gestattet ist, dann dürfte sie etwa größenordnungsmäßig bei 10^{-8} liegen. (Orientierungs-DB 10^{-4}).

W. Brenschede (Leverkusen). Dies ist wenig. Beim Polystyrol hat der Brewstereffekt noch dazu ein zur Orientierungs-DB entgegengesetztes Vorzeichen.

Mittag (Aachen). Sowohl bei Polystyrol als auch bei Polyvinylchlorid besitzt die Spannungs Doppelbrechung einen anderen Richtungssinn als die Orientierungs Doppelbrechung, beim Polymetacrylsäuremethylester jedoch haben beide Doppelbrechungsarten den gleichen Richtungssinn. Dies ist eine Frage der Konstitution. Der Richtungssinn der Spannungs Doppelbrechung wird davon abhängen, welcher der drei Polarisierbarkeitstensoren des monomeren Grundrestes den größten Beitrag für eine (durch mechanische Spannung erzeugte) Deformation der Valenzelektronenhülle liefert.

H. H. Pfeiffer (Bremen). Ich halte dafür, daß Spannungs- und Orientierungs Doppelbrechung als definitionsmäßig verschieden gelten müssen, insofern die Orientierungs Doppelbrechung an Gelen bei steigender mechanischer Beanspruchung einem als Sättigungsstadium zu deutenden Maximum zustrebt, während die Spannungs Doppelbrechung (der photoelastische Effekt) dabei stetig ansteigt. Ich verweise außer auf mein Polarisationsmikroskop als Meßinstrument, S. 12 f., auf die Arbeit M. Wächters Kolloid-Beih. 20, 157 (1924). Und was ist mit der Form-DB?

O. Kratky (Graz). Form Doppelbrechung und Eigendoppelbrechung (Orientierungs Doppelbrechung) laufen wegen der „Ordnung in kleinen Bereichen“ glücklicherweise parallel, d. h. sie stehen bei fortschreitender Orientierung in konstantem Verhältnis, so daß hier keine Komplikation auftritt. Diese Aussage bezieht sich allerdings nur auf die Form Doppelbrechung, die sich aus dem Wechsel von gittermäßig geordneten Bereichen und Hohlräumen ergibt, während für die in den amorphen Bereichen auftretende Form Doppelbrechung diese Proportionalität umso weniger erfüllt sein wird, je weiter die Ordnung von der kristallgittermäßigen abweicht.

E. Jenckel (Aachen). Müssen die Stäbchen nicht kommensurabel mit der Lichtwellenlänge sein?

O. Kratky (Graz). Nein, die Wienersche Theorie läßt Körper zu, die klein sind im Vergleich zur Wellenlänge.

E. Jenckel (Aachen). Während die Doppelbrechung in einer gedehnten und dann in der Dehnung festgehaltenen Folie im allgemeinen bei geeigneter Temperatur allmählich auf Null abklingt, ist das merkwürdigerweise bei (weichmacherfreien) Polyvinylchloridfolien nicht der Fall⁷⁾. Bei diesen klingt die Doppelbrechung nur auf etwa 60% des Anfangswertes ab. Wir nehmen als Ursache eine Vernetzung entweder durch Dipolbindungen oder durch kleine Kriställchen an.

Mittag (Aachen). Auch an Polystyrol klingt die Doppelbrechung nicht auf Null ab, wenn Mischpolymerisate von Polystyrol-Divinylbenzol verwen-

⁷⁾ Jenckel, E. u. G. Kommer, noch unveröffentlicht; vgl. a. E. Jenckel Kunstst. 40, 98 (1949).

det werden. In unseren Versuchen wurde das Abklingen der Doppelbrechung mit der Zeit an verstreckt eingespannten Polystyrol-Folien verfolgt, die durch Polymerisation von Styrol mit wechselnden Mengen Divinylbenzol hergestellt worden waren. Die mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrolfolien ergaben einen mit der Zeit nicht mehr weiter abklingenden Rest-Wert der Doppelbrechung, der umso höher lag, je größer der Vernetzungsgrad, also der Gehalt an Divinylbenzol war.

F. H. Müller (Marburg). Die „geeigneten Temperaturen (Bem. Jenckel) müssen wohl ziemlich hoch liegen, sonst ergäben sich Widersprüche mit den von Herrn Keller erwähnten Versuchen von Nielsen und Buchdahl.

H. A. Stuart (Hannover). Es wäre am Röntgendiagramm festzustellen, wie weit ein Kristallisationseffekt vorliegt.

Mittag (Aachen). Kann nicht gestrecktes Netzwerk zusätzliche Doppelbrechung verursachen?

H. A. Stuart (Hannover). Falls nicht von vornherein durch die Verarbeitung eine Vorzugsrichtung entstanden ist, nein! Die Doppelbrechung eines Netzwerkes beim Dehnen und ihre Temperaturabhängigkeit ist vor allem von Treolar untersucht worden.

W. Brenschede (Leverkusen). Weichgemachtes Polyvinylchlorid zeigt kautschukartige Eigenschaften, die in gleicher Richtung weisen. Sollten nicht kleine Kristallite als Haftpunkte wirken?

F. H. Müller (Marburg) (nachträglich). Man müßte feststellen, wie weit diese im festgehaltenen Zustand hinsichtlich DB ganz oder bis zu einem Endzustand relaxierten Proben dann bei nachträglichem freien Tempern zur ursprünglichen Form relaxieren oder nicht.

E. Jenckel (Aachen). Wir haben die magnetische Suszeptibilität von gedehnten hochmolekularen Folien nach allen drei Richtungen gemessen*).

Dabei hat sich zu unserer Überraschung ergeben, daß fast alle Hochmolekularen keine magnetische Anisotropie über die Fehlergrenze von 1–2% erkennen lassen, obwohl Doppelbrechung beobachtet wird. Nur das Polyvinylchlorid ergibt eine deutliche Zunahme der Suszeptibilität bis zu 10%, wenn die Feldlinien senkrecht auf der Folie stehen. Die Doppelbrechung geht nicht parallel zur magnetischen Anisotropie. Z. B. kann man quer zur ursprünglichen Richtung erneut dehnen, dann nimmt die Doppelbrechung weiter zu, während die magnetische Anisotropie abnimmt, durch Null geht und erst dann wieder zunimmt. Oder man dehnt die mit verschiedenen Flüssigkeiten angequollene Folie, dann beobachtet man stets Doppelbrechung von gleichem Charakter, aber eine Abnahme oder eine Zunahme der magnetischen Anisotropie je nach der Quellungsflüssigkeit.

Magnetische Anisotropie wurde auch bei Polystyrol und bei Polymethacrylester beobachtet, das mit Divinylbenzol bzw. mit Maleinsäurediallyl-ester vernetzt war in Beträgen 12 bis zu 30%.

F. H. Müller (Marburg) (nachträglich). Diese Untersuchungen scheinen mir außerordentlich interessant. Sicher hat Herr Jenckel sich um die Deutung dieser Ergebnisse schon bemüht. Mir kommt folgende Idee, die ich allerdings im Augen-

blick noch nicht stichhaltig begründen könnte. In einem durch chemische Valenzbindungen oder durch Kristallite (Fall Polyvinylchlorid) energetisch genügend stark vernetzten Polymerisat bestehen im Netz (valenzverknüpfte) Ringsysteme. Diese werden durch die angegebenen Verformungen anders und unabhängig von der entstehenden mittleren Ausrichtung der Segmente (maßgebend für Orientierungs-DB) gerade in solcher Weise verformt, daß sie die Suszeptibilitätsanisotropien deuten lassen, falls man ihnen einen gewissen Beitrag zur Suszeptibilität zubilligt. Vielleicht wäre es eine Methode zur Abtrennung der Verzerrung des Netzwerkes.

H. Reinecke (Burghausen). Welches PVC wurde untersucht? PVC-Folien verschiedener Herkunft, ob nach Emulsions- oder Suspensionspolymerisationsverfahren gewonnen, zeigen bei gleicher viskosimetrisch bestimmter Molekülgröße verschiedenes Verhalten. Folien aus Suspensionspolymerisat sind nervig und erinnern an vulkanisierten Kautschuk, die Emulsionspolymerisatfolien sind lappig. Vielleicht liegt hier ein verschiedener Vernetzungsgrad vor.

E. Jenckel (Aachen). Untersucht wurde ein Emulsionspolymerisat.

A. Sippel (Freiburg). Wenn es sich bei verschiedenen Fasern um chemisch gleichartiges Material handelt, wie bei Hydratzellulosefasern einerseits, natürlichen Zellulosefasern andererseits, so darf man vielleicht, solange Einzelheiten noch nicht bekannt sind, zunächst einmal annehmen, daß ähnliche Verhältnisse bezüglich der Entstehung der Doppelbrechung vorliegen. Es ist üblich, daß die Doppelbrechung der Kunstfasern als Funktion des Grades der Verstreckung betrachtet wird, wobei ein Grenzwert der Doppelbrechung bei etwa 0,04 im Fall der Hydratzellulosekunstfaser gefunden wird. Es konnte von mir gezeigt werden [Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50, 152 und 256 (1944)], daß dieser Grenzwert nicht existiert, wenn man die Doppelbrechung als Funktion eines bestimmten Geschwindigkeitsgefälles in der entstehenden Faser betrachtet. In diesem Fall ergibt sich durch Extrapolation ein wesentlich höherer Grenzwert, der etwa mit den bei natürlichen Zellulosefasern gefundenen hohen Doppelbrechungen übereinstimmt.

A. Keller (Manchester). Kolsky und Schearman haben Doppelbrechungsmessungen beim Strecken von Nylon, Polyäthylen, Polymethylmethacrylat und anderen Kunstfasern durchgeführt. Bei Polyäthylen und Polymethylmethacrylat wurde das Folgende beobachtet: Das Polymere wird über der Einfriertemperatur belastet, so daß die Doppelbrechung nur eine sehr geringe Orientierung aufzeigt. Wird es abgekühlt, so steigt die Doppelbrechung sehr stark an. In diesem Zustand wird das Polymere entlastet, wobei sich die Doppelbrechung nicht ändert, da sich die Substanz schon im eingefrorenen Zustand befindet. Wird die Temperatur wieder erhöht, so verschwindet die Doppelbrechung im unbelasteten Polymeren fast vollständig. Wenn wieder abgekühlt wird, setzt im unbelasteten Polymeren eine schwache Doppelbrechung wieder ein. Dieser letzte Vorgang ist reversibel. Beim Erhitzen verschwindet die Doppelbrechung, beim Abkühlen nimmt sie immer wieder denselben Wert an. So hat man den Eindruck,

*) siehe 7).

als ob sich das System der vorher angewandten Belastung erinnere. Dies scheint mit Dr. Brenschedes Beobachtungen in Verbindung zu stehen.

W. Brenschede (Leverkusen). Gestrecktes Material, Doppelbrechung geht reversibel hin und zurück.

W. Meskat (Dormagen). Die Ausführungen von Herrn Stuart zeigen, daß neben der Röntgen-, sowie der dielektrischen und der Methode der Doppelbrechung neuerdings die Ultrarot-Absorptionsmessungen immer mehr Bedeutung erlangen, wenn es sich um die Aufklärung der Struktur hochpolymerer Substanzen handelt.

Leider wird diese Methode in Bezug auf die Untersuchung der Zellulose in Deutschland fast gar nicht angewandt, trotzdem gerade sie Aussagen über die weniger geordneten Bereiche der Zelluloseketten gestattet. Nur die noch in der Entwicklung befindliche Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung dürfte uns auch noch einen solchen Einblick in die Struktur der für die Technik besonders wichtigen, weniger geordneten Bereiche der Zelluloseketten erlauben.

In Bezug auf die Analyse der zwischenmolekularen Kräfte, insbesondere auch der Wasserstoffbindungen, stellt diese Methode alle anderen in den Schatten.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Ljubljana; Jugoslavien

Kohärente Lichtstreuung im festen Körper

Von A. Peterlin

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. April 1950)

Im idealen, unendlich ausgedehnten Kristall gibt es immer nur diskrete, durch die Geometrie des Kristallbaues bedingte Streubündel, wie das in der Theorie der Röntgeninterferenzen genügend dargelegt wird. Übersteigt die Wellenlänge des angewandten Lichtes das Doppelte der größten Identitätsperiode, so pflanzt sich die einfallende Lichtwelle ungestört durch den Kristall fort, ohne kohärente Streustrahlung zu erzeugen. Der eventuelle Abfall der Lichtintensität geht nur auf Rechnung der wahren Absorption und der inkohärenten Streustrahlung (Raman-Effekt).

Jede Inhomogenität (Gitterfehler, Mosaikstruktur) bewirkt jedoch eine Streustrahlung. Nehmen wir ein ganz besonders einfaches Beispiel. Im idealen Kristall soll sich eine Inhomogenität des Brechungsindex

$$n - n_0 = A \cdot e^{-r^2/a^2} \quad (1)$$

befinden mit einem so kleinen $A = (n - n_0)_{\max}$, daß man im ganzen Raum mit der ungestörten Primärwelle rechnen darf. Die Verteilungsfunktion wurde absichtlich so gewählt, daß die Rechnungen besonders einfach durchzuführen sind.

Ist nun $\vec{s}_0$ der Richtungsvektor der einfallenden Welle, so wird die Amplitude des Streulichtes in der Richtung $\vec{s}$ proportional zu

$$\begin{aligned} & \int A e^{-r^2/a^2} \cdot e^{i k (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}} dV \\ &= \frac{A}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-r^2/a^2} \cdot \frac{\sin ksr}{ksr} \cdot 4\pi r^2 dr \\ &= A \pi^{3/2} a^3 \cdot e^{-\left(\frac{ksa}{2}\right)^2} \end{aligned} \quad (2)$$

Man berechnet daraus die Intensität des Streulichtes zu

$$\begin{aligned} I(\theta) &= I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{4\pi^3 a^6}{n_0^2 \lambda^4 R^2} A^2 \cdot e^{-\frac{(ksa)^2}{2}} \\ &= I(0) \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot e^{-\frac{(ksa)^2}{2}} \end{aligned} \quad (3)$$

mit I_0 = Intensität des einfallenden Lichtes, $k = 2\pi n_0/\lambda$, $s = 2 \cdot \sin \theta/2$, $I(0)$ = Intensität des Streulichtes in der Verlängerung des Primärstrahles ($\theta = 0$). Das gestreute Licht hat ein einziges Maximum bei $\theta = 0$ und fällt mit wachsendem θ nach einer Gaußschen Fehlerkurve ab, wenn man den Ausdruck

$$\frac{I(\theta)}{1 + \cos^2 \theta} \quad (4)$$

gegen $\bar{A} = 2 \sin \frac{\theta}{2}$ als Abszisse aufträgt. Aus der Halbwertsbreite s^* dieser Kurve bestimmt sich der Parameter a der Inhomogenität zu

$$a = \frac{\lambda \sqrt{2 \ln 2}}{4\pi n_0 \sin \theta^*/2} = 0,184 \frac{\lambda}{n_0 s^*}.$$

Will man Meßergebnisse bei verschiedenen Wellenlängen untereinander vergleichen, so ist es am günstigsten, den Logarithmus der eben erwähnten Funktion (Gl. 4) gegen

$$\left(4\pi n_0 \sin \frac{\theta}{2} / \lambda\right)^2$$

aufzutragen. Es ergeben sich Gerade, aus denen der Parameter a ohne weiteres bestimmt werden kann.

Je größer die Abmessungen der Inhomogenität, desto ausgeprägter ist die Asymmetrie des Streulichtes. Die folgende Tabelle, in der das Verhältnis des unter 45° und 135°

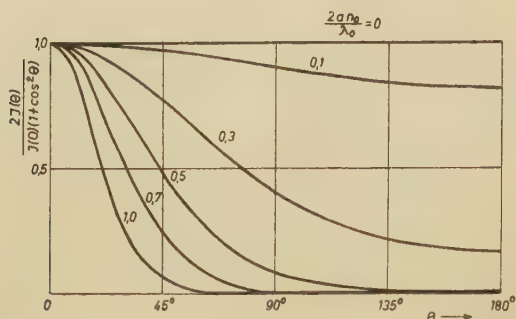


Abb. 1 und 2 Winkelabhängigkeit des Streulichtes für verschieden große Inhomogenitäten

Abb. 1 Relative Intensität über dem Winkel

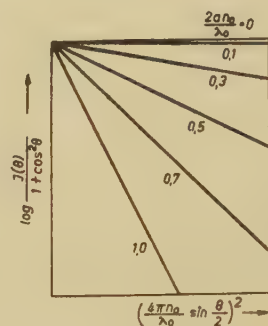


Abb. 2 Natürlicher Logarithmus der Intensität über dem Quadrat des Sinus des halben Winkels. Die Neigung der Geraden gibt den Halbmesser der Inhomogenität: $\lg a = a^2/2$

gestreuten Lichtes eingetragen ist, gibt einen Überblick für verschiedene Durchmesser $2a$. Die jäh einsetzende Asymmetrie bei $a \sim 0,1 \lambda_0/n_0$ zeigt den großen Einfluß von submikroskopischen Störstellen und die große Empfindlichkeit der Methode der Streulichtmessung für die Bestimmung ihrer Abmessungen in diesem Bereiche.

Tabelle 1

$\frac{2a \cdot n_0}{\lambda_0}$	$\frac{I(45^\circ)}{I(135^\circ)}$
0,01	0,999
0,1	0,870
0,2	0,572
0,3	0,285
0,4	0,107
0,5	0,030 5
0,6	0,006 57
0,7	0,001 07
0,8	0,000 132
0,9	0,000 012
1,0	0,000 001

Im allgemeinen hat man es mit einer ganzen Reihe von Inhomogenitäten $a_1, a_2, \dots$ usw. zu tun. Sind sie ganz unregelmäßig im Kristall verteilt, dann addieren sich einfach die Streuintensitäten. Der Abfall des Streulichtes mit wachsendem Winkel θ wird weniger ausgeprägt. Immerhin kann man aus dem Streulicht einen mittleren Radius a und ein mittleres Schwankungsquadrat des Brechungsindex bestimmen. Es soll jedoch ausdrücklich betont werden, daß die hier gewählte Form der Dichteverteilung in der Inhomogenität nicht etwa durch physikalische Gesetzmäßigkeiten besonders bevorzugt ist und daß sie deshalb beim realen Festkörper unter Umständen wesentlich anders angenommen werden muß.

Die kohärente Lichtstreuung am festen Körper wurde öfters gemessen, und dabei häufig eine ausgesprochene unsymmetrische Winkelverteilung gefunden. Es wird viel mehr Licht nach vorn als nach rückwärts gestreut. Ein Teil der Forscher fühlte sich deshalb veranlaßt, einen besonderen Mechanismus für die Lichtstreuung in festen Körpern und Flüssigkeiten aufzustellen (longitudinale Streuung im Gegensatz zur Tyndall-Streuung, Plotnikow-Effekt). Doch haben sich die meisten Unregelmäßigkeiten entweder als Folgen grober Störquellen herausgestellt oder konnten durch mikroskopische Inhomogenitäten, die mit der speziellen Struktur des untersuchten Körpers zusammenhängen, restlos erklärt werden, worauf besonders Krishnan, Mitra, Katalinic und Vrkljan¹⁾ hingewiesen haben.

Jedes Staubeilchen ist eine große Inhomogenität, groß gegenüber der Lichtwellenlänge, und gibt deswegen Anlaß zu einer starken Asymmetrie der Lichtstreuung. Gewöhnliche Filterung hilft nur wenig, da die störenden Staubeilchen meistens zu klein sind. Es hat sich z. B. bei ziemlich gut gereinigten Flüssigkeiten herausgestellt, daß die Vorwärtsstreuung nach längerem Stehen abnimmt, und zwar war die Abnahme umso langsamer, je zäher die Flüssigkeit, was direkt auf eine Selbstreinigung durch Aussedimentieren der Verunreinigungen hinweist. Sorgfältig gereinigte niedermolekulare Flüssigkeiten zeigen fast keine Asymmetrie der Lichtstreuung, wie das auch unmittelbar aus dem kleinen Wert des Trübungskoeffizienten

$$\tau = \frac{kT(2\pi)^3}{27\lambda^4} [(n^2-1)(n^2+2)]^2 \cdot \kappa \quad (5)$$

zu entnehmen ist. Es gilt mit $n=1,5$ und $\kappa=10^{-10}$ (Kompressibilität) $\tau \sim 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Es ergeben sich zwar auch bei diesen Flüssigkeiten Schwierigkeiten bei der restlosen Erklärung der Streustrahlung, die auf die Nichtunabhängigkeit der Schwankungen und auf die molekulare Nahordnung, die eine lokale optische Anisotropie als Normalzustand fordert, zurückzuführen sind.

Die bei hochmolekularen Lösungen sich ergebende Dissymmetrie kann auf die großen Abmessungen der gelösten Moleküle bzw. der Molekülpakete (Mizellen) zurückgeführt werden, noch mehr, sie stellt ein geeignetes Mittel dar, um die Abmessungen solcher Moleküle zu bestimmen. Auch im festen Zustand kommt man bei einheitlichen Substanzen immer mit den üblichen Vorstellungen zum Ziele, obwohl man da die Betrachtungsweise verfeinern muß.

Nach Gl. 5 würde man in Flüssigkeiten wegen der größeren Kompressibilität eine größere Trübung erwarten als im festen Zustand. Die Experimente ergeben jedoch im letzteren eine weit größere Streuung als es Gl. 5 entspricht. Das ist auf mehrere Ursachen zurückzuführen. Erstens gibt es auch im reinsten Kristall immer Verunreinigungen. Selbst wenn diese atomar sind, wird ihre statistische Verteilung Schwankungen aufweisen, die in Gl. 5 nicht erfaßt werden. Ferner besitzt jeder feste Körper eine Mosaikstruktur, die auch bei den besten Kristallen nicht ganz verschwindet. Die vielen inneren Grenzflächen, die auch für die kleine mechanische Festigkeit verantwortlich sind, streuen das einfallende Licht durch Brechung, Spiegelung und Beugung, was alles die Trübung erhöht. Im hochmolekularen festen Körper hat man es noch mit einer zusätzlichen Streuquelle zu tun. Es wechseln da im allgemeinen kristallinische Gebilde mit amorphen Bereichen, und die Orientierung der ersten ist nicht die gleiche für den ganzen Kristall. Wegen der Doppelbrechung der hochmolekularen Kristallite und der verhältnismäßig großen Dichteunterschiede gegenüber der amorphen Phase gibt es ganz beträchtliche Schwankungen des Brechungsindex, die sich in einer erhöhten Trübung bemerkbar machen. Werden die Abmessungen der Inhomogenitäten so groß, daß man sie sogar mit dem Mikroskop erfassen kann, wie z.B. bei der Sphärolith-Struktur der Polyamide, so werden die Substanzen wegen der starken Trübung mehr oder weniger undurchsichtig, und man muß sie ganz anders behandeln, wie das weiter unten angedeutet wird. Schließt man solche Körper vorläufig aus, so kommt

man immer mit den üblichen Vorstellungen zu einer leidlichen Erklärung der Meßergebnisse.

Es lohnt deshalb kaum, auf die Literatur, die sich mit dem sogenannten Plotnikow-Effekt beschäftigt, genauer einzugehen, und es sei nur auf die am Ende der Arbeit gegebene Übersicht des wichtigsten diesbezüglichen Schrifttums hingewiesen¹⁾. Die Theorien des Effektes, die da etwas ganz Neues finden wollen, sind durchwegs abzulehnen. Sieht man sich das ganze Beobachtungsmaterial genauer an, das die Untersuchung der „longitudinalen“ Streuung zusammengebracht hat, so wird man überrascht durch die kleine Zahl von Messungen an wirklich einheitlichen Stoffen. Meist wurden biologische Objekte untersucht, woschon die mikroskopische Struktur (Zellen, Fasern) eine Anwendung der üblichen physikalischen Methoden verbietet. In diesen ausgesprochen inhomogenen Körpern sind die Übergänge zwischen den einzelnen Bereichen das Wichtigste, und es ist für sie eine besondere Optik des Mischkörpers zu entwickeln. Andererseits sind fast alle Messungen in diesem Zusammenhange recht ungenau durchgeführt worden, so daß man ihnen nicht besonders viel Vertrauen schenken kann.

Die oben gegebene Erklärung des Plotnikow-Effektes hat sich sehr bald durchgesetzt, und man trifft nach der Zeit von 1931 bis 38, wo man ein neues Untersuchungsmittel, das besonders geeignet für biologische Objekte sein sollte, gefunden zu haben glaubte, nur noch wenige Arbeiten, die sich mit der experimentellen oder theoretischen Seite des Effektes befassen und ihn dabei als etwas Neues behandeln. In diesem Zusammenhange ist daher nur noch eine Bemerkung zu den bis heute fortgeführten Untersuchungen von Lepeschkin¹⁾ über die longitudinale Streuung im Ultrarot notwendig.

Lepeschkin mißt die Streuung an hochmolekularen Lösungen und festen Stoffen. Er setzt die photographische Platte dicht an den ungefähr 1 cm dicken Meßkörper, blendet den Primärstrahl durch einen Blechstreifen ab und mißt die Fläche F des geschwärtzten Kreissegments oberhalb des Streifens. Daraus berechnet er das Molekulargewicht des gelösten bzw. des Festkörpers nach der Formel

$$M = A \cdot F^3, \quad (6)$$

wo A eine Apparatkonstante bedeutet. Die Methode soll sich in verdünnten und kon-

zentrierten Lösungen für Molekulargewichte von 34 000 (Eialbumin) bis 17 000 000 (Tabakmosaikvirus) und im festen Körper für verschiedene Polystyrole ($M = 100\,000$ bis $600\,000$) bewährt haben. Bei dem unter Umständen zwar ziemlich steilen, doch immer stetigen Abfall der Streuintensität ist die Begrenzung des Lichthofes recht schlecht definiert. Auch die Geometrie der Anordnung läßt so viel zu wünschen übrig, daß man dem ganzen Verfahren wirklich nicht viel Vertrauen schenken kann.

* * *

Es gibt dann eine Reihe von Arbeiten in Verbindung mit der allgemeinen Theorie von Krishnan über die Polarisierung des Streulichtes. Es scheint, daß in festen Körpern die allgemeinen Voraussetzungen der Theorie ziemlich gut erfüllt sind, so z.B. im optischen Glas (Borosilikatcrown, schweres Flint²), in flüssigen Kristallen³) und im Quarz⁴). Im letzteren ergeben sich interessante Schwankungen der Streuintensität mit veränderlicher Plattendicke. Im optisch aktiven Quarz dreht sich nämlich die Polarisationssebene der linear polarisierten, in der Richtung der optischen Achse einfallenden Lichtwelle. Also variiert auch das Streulicht, dessen Stärke ja wesentlich von der Richtung des elektrischen Vektors der Primärwelle abhängt.

Nun hat neulich Debye⁵) darauf aufmerksam gemacht, daß man die Lichtzerstreuung im festen Körper zur quantitativen Abschätzung der Inhomogenitäten heranziehen kann. Die Amplitude des am festen Körper gestreuten Lichtes ist offenbar proportional zu

$$\int_V \Delta n \cdot e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} dV,$$

die Intensität also

$$\iint_V (\Delta n)_1 \cdot (\Delta n)_2 \cdot e^{i \vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \cdot dV_1 dV_2.$$

Führt man nun eine Verteilungsfunktion $\gamma(r)$ für die Inhomogenität ein, die genau so gebildet wird wie die Debyeschen Dichtefunktion bei der Berechnung der Röntgeninterferenzen an einatomigen Flüssigkeiten,

$$\gamma(r) = \frac{(\Delta n)_1 \cdot (\Delta n)_2}{(\Delta n)^2} \quad (7)$$

wo Δn_1 und Δn_2 die Abweichungen des Brechungsindex vom Normalwert n_0 an zwei Stellen im gegenseitigen Abstand r bedeuten, so wird der Mittelwert der Streuintensität in der Richtung θ

$$\begin{aligned} I(\theta) &= I_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \frac{(\overline{\Delta n})^2}{n_0^4} \cdot V \int_V \gamma(r) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} dV \\ &= I(0) \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \int_0^\infty \gamma \frac{\sin ksr}{ks} r dr \end{aligned} \quad (8)$$

mit V = Volumen des Streukörpers. Die Verteilungsfunktion $\gamma(r)$ hat die beiden Grenzwerte $\gamma(0) = 1$ und $\gamma(\infty) = 0$, zwischen denen es im allgemeinen einen monotonen Übergang gibt. Es ist bei der obigen Ableitung noch vorausgesetzt, daß der Körper im ganzen isotrop ist und die Funktion $\gamma(r)$ schon bei mäßigen Werten r , die jedenfalls sehr klein im Verhältnis zu den Abmessungen des Volumens V sind, praktisch verschwindet.

Für die praktische Auswertung ist es günstig, die Gleichung für $I(\theta)$ umzukehren. Nach dem Fourierschen Theorem gilt

$$\gamma(r) = \frac{k^2}{r} \int_0^\infty \frac{I(\theta) \sin ksr}{(1 + \cos^2 \theta) \cdot I(0)} s ds \quad (9)$$

Für Lucite und für zwei Gläser (ein Flint- u. ein Crown-Glas) haben Debye und Bueche die Winkelabhängigkeit der Streuintensität gemessen und bei Lucite auch die Verteilungsfunktion $\gamma(r)$ ausgerechnet. Sie kann sehr gut durch die Exponentialfunktion

$$\gamma(r) = e^{-r/a}$$

mit $a = 2800 \text{ \AA}$ wiedergegeben werden. Die effektive Schwankung des Brechungsindex ergibt sich dabei zu

$$(\Delta n)_{eff} = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

und die Trübung zu

$$\tau = 9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}.$$

Die letztere ist ungefähr tausendmal so groß, als sie nach der Schwankungstheorie von Einstein sein sollte.

* * *

Geht man nun von einheitlichen Substanzen zu biologischen Objekten über, so werden die Inhomogenitäten von ganz anderem Ausmaße. Es treten beträchtliche Änderungen des Brechungsindex auf und die Inhomogenitäten werden vergleichbar mit, wenn nicht noch größer als die Lichtwellenlänge. Wegen der oft diskontinuierlichen Übergänge ist man genötigt, nicht nur die Beugung, sondern auch die Spiegelung und Brechung an den inneren Trennflächen zu berücksichtigen. Die Faserstruktur der meisten biologischen Objekte erzeugt ferner eine mikroskopische Anisotropie, die die Verhältnisse noch weiter verwickelt. Ganz ähnlich liegen die Dinge bei vielen milchigen,

nur in sehr dünnen Schichten durchscheinenden festen Hochpolymeren, bei denen man meistens schon im gewöhnlichen Mikroskop eine deutliche Struktur erkennen kann.

In all diesen Fällen hat man es mit einer Mehrfachstreuung zu tun. Das aus dem Meßkörper austretende Licht ist einige Male gestreut worden, so daß mancher Zusammenhang mit der einfallenden Welle verloren gegangen ist. Insbesondere gelten nicht mehr die einfachen Krishnanschen Intensitäts- und Polarisationsregeln: H_h , H_v und V_h sind nicht mehr gleich bei Beobachtung unter 90° , was direkt zur Unterscheidung zwischen Einfach- und Mehrfachstreuung dienen kann.

Man kann hier phänomenologisch so vorgehen, daß man die Substanz durch eine Gesamtheit von N unabhängigen Streuzentren in der Volumeinheit ersetzt und einem jeden Streuzentrum einen Absorptionsquerschnitt σ_a und eine Streufunktion $S(\theta)$ beilegt. Die Streuung in einem solchen Ersatzmedium ist dann ein Diffusionsproblem, wie es in vielen Gebieten der Physik auftritt: Lichtdiffusion im Sterninneren, Diffusion von materiellen Teilchen (Elektronen, Neutronen) in Materie, Selbstdiffusion in Gasen, Schallausbreitung in streuendem Medium usw. Die für das Problem zuständige Transportgleichung ist eine Integrodifferentialgleichung, die nur in speziellen, besonders ausgewählten Fällen gelöst wurde. Beschränkt man sich auf ein im Großen isotropes Medium, wo die Lichtverteilung um die Einfallrichtung axial symmetrisch ist und nur von der Eindringtiefe x abhängt, so lautet sie

$$\cos \theta \frac{\partial I(x, \theta)}{\partial x} = -N\sigma \cdot I(x, \theta) + N \cdot \int I(x, \theta') \cdot S(\delta) d\Omega'$$

Dabei bedeutet $I(x, \theta)$ die Strahlungsdichte in der Eindringtiefe x und Richtung θ , σ den totalen Schwächungsquerschnitt, N die Zahl der Teilchen je Volumeinheit, $S(\delta)$ die Streufunktion des Einzelteilchens, δ den Winkel zwischen einfallendem und am Teilchen gestreuten Licht. Durch Entwicklung der Streufunktion und der Strahlungsdichte nach einfachen Kugelfunktionen

$$I(x, \theta) = \Phi_0 + \Phi_1 P_1(\cos \theta) + \Phi_2 P_2(\cos \theta) + \dots$$

$$= \sum \Phi_n(x) \cdot P_n(\cos \theta)$$

$$S(\delta) = S_0 + S_1 \cdot P_1(\cos \delta) + S_2 P_2(\cos \delta) + \dots$$

$$= \sum S_n \cdot P_n(\cos \delta)$$

erhält man daraus ein System von linearen Differentialgleichungen

$$\frac{d\Phi_1}{dx} = 3N(S_0 - \sigma) \cdot \Phi_0$$

$$\frac{d\Phi_2}{dx} = \frac{5}{2}N\left(\frac{S_1}{3} - \sigma\right)\Phi_1 - \frac{5}{2}N\sigma \frac{d\Phi_0}{dx},$$

die man für die gewählten Versuchsbedingungen zu lösen hat. Als Unbekannte treten dabei gerade die Koeffizienten der Streufunktion auf, die man entweder nach gewissen Modellvorstellungen oder — was ungewiss schwieriger ist — aus der gemessenen Streukurve bestimmen müßte. Es ist jedoch fraglich, ob bei biologischen Objekten eine derartige Behandlung noch einen Sinn hat, da diese Objekte im allgemeinen viel zu wenig definiert und reproduzierbar sind.

Literaturverzeichnis

- 1) Literatur zum Plotnikow-Effekt. Die wichtigsten Arbeiten sind mit einem Stern versehen.
B. Čoban, Acta Phys. Pol. **4**, 1 (1935).
L. Freud, Fund. Radiol. **2**, 100 (1938), Wiener klin. Wschr. **36**, 386 (1937).
P. Gjurić, Strahlentherapie **45**, 141; **48**, 397 (1932); **49**, 397 (1933).
S. Jakšekovic, Diss. (Zagreb 1932).
M. Jörg, Fund. Radiol. **4**, 10 (1939); 2. Reunion Ciencias Nat. (Mendoza Argentinien 1937); Phot. Korresp. **74**, 148 (1938).
P. J. Jurišić, Protoplasma **24**, 272 (1935); Kolloid-Z. **78**, 85 (1937)*.
W. Karschulin, Strahlenther. **49**, 343 (1934).
M. Katalinić, Nastavni vjesnik (kroatisch) **44**, 52, (1935); Kolloid-Z. **74**, 288, **77**, 295 (1936); Z. Phys. **106**, 439 (1937)*.
R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. (A) **1**, 44 (1934).
W. W. Lepeschkin, Protoplasma **33**, 50 (1939); **34**, 161; **35**, 95 (1940); **36**, 52, 414 (1941); **37**, 25 (1942); Biochem. Z. **309**, 254 (1941); **314**, 135 (1943); Phys. Z. **43**, 489 (1942); Kolloid-Z. **105**, 141, 144, 205 (1943); J. Phys. Coll. Chem. **51**, 868, 875 (1947).
C. A. Mitchell, The Analyst **60**, 754 (1935).
S. M. Mitra, Z. Phys. **96**, 34 (1935)*.
Th. Neugebauer, Phys. Z. **41**, 55 (1940); Z. wiss. Photogr. **42**, 80 (1943).
J. Plotnikow, Allg. Photogr., 2. Aufl. (1936); Photogr. Korresp. **67** (1931); **73**, 1 (1937); **74**, 54 (1938); **79**, 40 (1943)*; Umschau **37**, 856 (1933); Ber. 2. Lichtforschungskongresses Kopenhagen, S. 686 (1932); Ber. 3. Kongresses Wiesbaden, S. 220 (1936); Strahlenther. **39**, 469 (1931); **45**, 161 (1932); **49**, 334 (1934); Fund. Radiol. **4**, 92 (1939).
J. Plotnikow, Mibayashi, Strahlenther. **40**, 546 (1931).
J. Plotnikow, S. Nishigishi, Phys. Z. **32**, 434 (1931).
J. Plotnikow, L. Šplait, Phys. Z. **31**, 369 (1930)*; Phot. Korresp. **68**, 198 (1932).
M. Plotnikow j., Phot. Korresp. **75**, 13 (1939); **76**, 27, 45 (1940); Z. wiss. Phot. **41**, 131 (1943)*.
G. I. Pokrowski, Z. Phys. **53**, 671, (1929); **60**, 850 (1930); **65**, 130 (1930)*.

L. Šplait, *Acta Phys. Pol.* **2**, 458 (1934); **4**, 329 (1935); *Z. Phys.* **98**, 396 (1935).

V. S. Vrklijan, *Acta Phys. Pol.* **4**, 325 (1935).

²⁾ D. H. Rank, A. E. Douglas, *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 996 (1948).

³⁾ P. Chatelain, *C.R.* **227**, 136 (1948); *Acta Cryst.* **1**, 315 (1948).

⁴⁾ V. Chandrasekharan, *Proc. Ind. Acad. Sci. (A)* **48**, 409 (1949).

⁵⁾ P. Debye, A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.* **20**, 518 (1949).

Diskussionsbemerkungen:

Diskussionsleiter: H. A. Stuart (Hannover)

H. A. Stuart (Hannover). Man sollte bei der Diskussion unter anderem folgende Gesichtspunkte herausstellen:

1. Einfachstreuung
2. Mehrfachstreuung
3. Orientierungsstreuung
4. Debyesche Dichteschwankung

W. Kast (Krefeld). Ist eigentlich eine Mehrfachstreuung für diese Substanzen schon sauber durchgerechnet worden, wie z. B. im Falle der Sonnenatmosphäre?

A. Peterlin (Ljubljana). Für den Fall isotroper Streufunktion und verschwindender Absorption, $S(\delta) = S_0 = \delta/4\pi$, hat man Lösungen der Transportgleichung für ein unendliches und auch für ein semiinfinites Medium sauber durchgerechnet¹⁾. Besonders der zweite Fall ist praktisch wichtig, weil er die Berechnung der Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe (Randverdunklung), der Helligkeit eines bestrahlten, sehr dichten Nebels, des Reflexionsvermögens der Graphitwand im Uranmeiler gestattet. Auch für endlich dicke Schichten gibt es derartige Rechnungen, die bis zu tabellarisch aufgestellten Werten für die Transparenz und das Rückstrahlvermögen der Atmosphäre bzw. einer Nebelschicht²⁾ ausgeführt worden sind. Da die Lichtstreuung an den Nebeltropfen sicher nicht isotrop ist, kann man gewiß keine vollkommene Übereinstimmung mit dem Experiment erwarten. So haben z. B. Fabrikant, Ginsburg und Pulver³⁾ an Milchglas die Strahlungsdichte — also nicht die Richtungsverteilung des Streulichtes, sondern die Gesamtstrahlung — in verschiedenen Tiefen untersucht und dabei im Großen eine Übereinstimmung mit den Berechnungen der Elektronendichte nach mehrmaliger Streuung an Gasmolekülen von Bartels und Noack⁴⁾ gefunden.

Die Abweichungen gegenüber der Rechnung führen sie auf die anisotrope Streuung zurück und versprechen dieselbe in einer ausführlichen Arbeit

zu berücksichtigen. Dieses weit schwierigere Problem ist jedoch bisher noch nicht so weit behandelt worden, daß man für eine Schicht von endlicher Dicke aus der Streufunktion die Lichtverteilung berechnen könnte.

Um schneller zu einer Lösung zu kommen, hat man das Problem sehr stark vereinfacht. So trennten Ryde und Cooper⁵⁾ den Lichtfluß in eine einfallende und eine reflektierte Welle, was physikalisch ganz unzulässig ist. Aus der Transportgleichung entsteht nun ein System von zwei simultanen Differentialgleichungen, das bequem zu lösen ist. Man bekommt so direkt die meßtechnisch besonders wichtigen Größen des Versuchskörpers, nämlich die Transparenz und das Reflexionsvermögen. Dieses Verfahren wurde ganz allgemein von der messenden Lichttechnik übernommen, da es für ihre Ansprüche die Verhältnisse befriedigend wiedergibt⁶⁾, und wurde später auch auf andere ähnliche Probleme angewandt: Durchgang des Lichtes durch eine Nebelschicht⁷⁾, Ausbreitung des Schalls im Walde⁸⁾. Es ist jedoch bisher noch nicht versucht worden, auf diese Art auch die Richtungsverteilung des austretenden Lichtes für verschiedene Schichtdicken auszurechnen, obwohl das bei der Lichtstreuung im trüben, festen Körper besonders interessant wäre. In Anbetracht der kaum zulässigen Vereinfachungen ist es allerdings sehr fraglich, ob da ein solches Verfahren überhaupt zu brauchbaren Ergebnissen führen kann.

W. Kast (Krefeld). Zur Frage der Auswertbarkeit einer Mehrfachstreuung möchte ich noch auf eine Arbeit von Ornstein und Zernike (Akademie Amsterdam 1917) hinweisen, in der — auf Juliusche Vorstellung von der Sonnenatmosphäre zurückgehend — die Lichtstreuung in einem beliebig dicken Medium ausgerechnet wurde, in dem zufällige Gradienten des Brechungsexponenten bestehen. Diese Rechnungen wurden dann durch photographisch/photometrische Messungen der Lichtzerstreuung millimeterdicker Schichten von kristallinflüssigem p-Azoxyanisol bestätigt. Bequem war natürlich, daß es hier nur des Übergangs in klarflüssige Phase bedurfte, um die Absorption für sich zu erfassen.

A. Smekal (Graz). Es sei auf die Miesche Theorie der Streuung des Lichtes an kleinen Metallkugeln hingewiesen. Die Abhängigkeit der Intensität des Streulichtes von Streuwinkel und Wellenlänge kann hier aus den optischen Konstanten der Metalle berechnet werden. Prüfung und Bestätigung der Theorie liegt u. a. auch für Alkalimetallteilchen in Steinsalzkristallen vor (Savostianowa). Mittels eines zuerst von H. Siedentopf entwickelten ultramikroskopischen Färbeverfahrens sind diese Ergebnisse ganz allgemein zur Ermittlung von Inhomogenitäts-Verteilungen in Salzkristallen anwendbar (Smekal und Rexer) und können auf durchsichtige Hochpolymere ausgedehnt werden, in welche

¹⁾ Siehe z. B. S. Chandrasekhar, *Astrophys. J.* (Achtzehn Abhandlungen über das Strahlungsgleichgewicht in der Sternatmosphäre) **99** (1944) bis **105** (1947); B. Ambarsumian, *J. Phys. USSR* **8**, 65 (1944); G. Placzek, *Phys. Rev.* **72**, 556 (1947).

²⁾ E. S. Kuznecov, *Ber. Akad. USSR, Geogr.-geophys. Ser.* **7**, 247 (1943).

³⁾ W. A. Fabrikant, W. L. Ginsburg und W. L. Pulver, *Z. Phys.* **81**, 795 (1933).

⁴⁾ H. Bartels und H. Noack, *Z. Phys.* **64**, 465 (1930).

⁵⁾ J. W. Ryde, *Proc. Roy. Soc. (A)* **131**, 451 (1931); J. W. Ryde und B. S. Cooper, *ibid.* **131**, 464 (1931).

⁶⁾ Intern. III. Congress, Scheveningen (1939), vgl. z. B. G. Lovera, *Nuovo Cimento* **3**, 1 (1946).

⁷⁾ S. Q. Duntley, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 61 (1942); **33**, 252 (1943); E. W. Hewson, *Quart. J. Roy. Met. Soc.* **69**, 47 (1943); E. O. Hulburt, *J. Opt. Soc. Am.* **33**, 42 (1943).

⁸⁾ M. P. Givens, W. L. Nyborg und H. K. Schilling, *J. Acoust. Soc. Am.* **18**, 284 (1946).

Metalle ebenfalls durch Diffusion oder Elektrolyse einführbar sind. (R. Vieweg und Mitarbeiter). Die auf solchem Wege durch Kristallverformung erhaltenen Anisotropie-Effekte (Siedentopf, Smekal und Rexer) sollten bei Kunststoffen ebenfalls Analoga besitzen.—Hier liegt also eine gut durchgearbeitete Streutheorie vor, die auf Hochpolymeren anwendbar ist, aber nicht ursprüngliche Störstellen-Zustände erfaßt.

A. Peterlin (Ljubljana). Ich möchte betonen, daß es sehr wenig Arbeiten über kohärente Lichtstreuung am festen Körper gibt. Die Aufgabe ist nicht verlockend, da man wegen des vom Kristall zum Kristall wechselnden Ausmaßes der Störstellen eigentlich keine richtige Materialkonstante messen kann.

A. Smekal (Graz). Da der von raumfesten Störstellen- und Inhomogenitäts-Verteilungen herrührende Anteil der Streustrahlung in erster Näherung temperaturunabhängig sein muß, dürfte zu seiner Bestimmung die Abtrennung der temperaturabhängigen Anteile, also die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Streuintensität unerlässlich sein.

A. Peterlin (Ljubljana). Der temperaturabhängige Anteil, der allein von der einfachen Schwingungstheorie (Gl. 5 für isotropes Medium) erfaßt wird, tritt gegenüber dem Beitrag der temperaturunabhängigen Störungen meistens so stark zurück, daß er kaum gemessen werden kann. Man mußte sich besonders gut gewachsene und klare Kristalle bzw. besonders sorgfältig aus bestgereinigten Rohstoffen hergestellte Gläser aussuchen, wenn man da weiterkommen will, wie das eben Prof. Smekal betont hat.

A. Smekal (Graz). Messungen der vorhin ange deuteten Art sind an Kristallen wohl zuerst von Landsberg und Mandelstam veröffentlicht worden, entweder in der 1928 erschienenen Arbeit, in der diese beiden Forscher unabhängig und fast gleichzeitig mit Raman den Raman-Effekt auf fanden, oder in einer vorausgegangenen Streulicht-Untersuchung. Später hat auch das Institut von Cl. Schaefer derartige Messungen veröffentlicht. Vom Standpunkt der Hochpolymeren-Forschung aus sind namentlich analoge Untersuchungen an Silikatgläsern aus dem Ramanschen Institut bemerkenswert, bei denen beträchtlich intensivere Streuung gefunden wurde, als sie allein auf Grund der thermischen Dichteschwankungen zu erwarten war. Es wäre interessant zu erfahren, ob die von Herrn Peterlin genannte Arbeit von Debye und Bueche über diese Ergebnisse grundsätzlich hinausgeht oder nur eine andere Formulierung des bereits bekannten Sachverhaltes darstellt?

F. H. Müller (Marburg). Es würde mich interessieren, den anschaulichen Inhalt der Rechnungen von Neugebauer klarer zu sehen. Bei der optischen Drehung spielen bekanntlich in der Theorie die Kopplungen von Oszillatoren eine wesentliche Rolle. Es erhebt sich die Frage: Könnte man nicht vielleicht auch auf Grund der engeren Kopplung von Oszillatoren längs der molekularen Kette eine Theorie der bevorzugten Vorwärtsstreuung im Rot- und Ultrarotgebiet bei linearpolymeren Substanzen entwickeln? Die elektromagnetischen Schwingungen liefen nach dieser Vorstellung doch ebenfalls etwas bevorzugt die Ketten entlang. Immer

noch nicht einzusehen wäre allerdings hierbei meines Erachtens der angebliche Zusammenhang mit Molekulargewicht. Vielleicht aber ergäbe sich als Nebenprodukt eine Theorie der optischen Drehung der Hochpolymeren.

A. Peterlin (Ljubljana). Neugebauer versucht die Asymmetrie der Streustrahlung, wie sie bei vielen hochmolekularen Stoffen zu finden ist, durch Totalreflexion an den Seitenflächen von Molekülbündeln zu erklären. Tritt das Licht durch die Grundfläche eines solchen Bündels ein, so kann es letzteres wegen des kleineren Brechungsindex des Lösungsmittels nicht durch die Seitenflächen verlassen, sondern muß allen Verbiegungen des Bündels folgen, bis es dann an der entgegengesetzten Grundfläche austreten kann. Der Vorgang soll sich genau so abspielen wie bei der Leitung des Lichtes durch einen gekrümmten Wasserstrahl. Diese Erklärung ist bei echten Molekülbündeln ganz hin fällig, weil zum Zustandekommen der Totalreflexion bzw. überhaupt zur Anwendungsmöglichkeit der geometrischen Optik alle Strahldimensionen groß gegenüber der Wellenlänge sein müssen, was aber bei den Hochmolekularen nie der Fall sein wird. Man könnte die Neugebauersche Erklärung nur bei sehr groben, mikroskopischen Strukturen gelten lassen.

(Man vergleiche hierzu die Bem. v. Neugebauer am Schluß der Diskussion, insbesondere S. 83. Der Herausgeber).

H. A. Stuart (Hannover). Gelegentlich beobachtet man beim Verstrecken synthetischer, klarer Fasern schlagartiges Milchigwerden, das aber wahrscheinlich nicht auf einer Änderung der molekularen Ordnung, sondern auf inneren Ribbildungen beim erzwungenen Gleitprozeß beruht.

A. Smekal (Graz). Kann es sich dabei um die Tatsache handeln, daß eine Reihe von durchsichtigen oder durchscheinenden Kunststoffen beim Dehnen von inneren Kerbstellen ausgehende Hohlraum bildung zeigt, die milchige Trübung hervorruft? Diese Erscheinung ist mir bei einem Besuch in Bitterfeld seinerzeit von Buchmann in sehr eindrucksvoller Weise vorgeführt worden. Auch das beim Dehnen spannungshaltiger Kunststoffproben gefundene Auftreten von feinen Oberflächenrissen (Hesselbarth und Smekal, Vieweg und Mitarbeiter) kann Trübungseffekte hervorbringen. Bildung von Kristalliten passender Größe und Verteilung als Ursache der Änderung der Lichtstreuung darf man in erster Näherung wohl ausschließen.

E. Jenckel (Aachen). Man sollte Hochmolekulare mit und ohne Kristalle untersuchen, um diesen Kristalliteffekt abzutrennen. Letztere müßten nur kleine Effekte zeigen.

A. Peterlin (Ljubljana). Es wäre gewiß sehr interessant und müßte einmal gemacht werden, daß man die Lichtstreuung durchsichtiger Substanzen bei wachsendem Dehnungsgrade bis zur Kristallisation, die sich durch milchige Trübung bemerkbar macht, verfolgen würde. Jedes Ordnen auch der kleinsten Gebiete müßte wegen des besonders großen Unterschiedes in Dichte und Brechungsindex (Doppelbrechung) der kristallisierten Bereiche gegenüber den amorphen eine Erhöhung des Streulichtes und bald auch eine wachsende Dissymmetrie bewirken.

K. Wolf (Ludwigshafen). Es sind nicht nur auftretende Risse, die die Opazität beim Dehnen hervorrufen wie z. B. bei Polystyrol. Vielmehr ist diese auffällige Zunahme der Lichtstreuung häufig durch auftretende Kristallisation verursacht. Sie ist leicht zu beobachten z. B. an gedehntem Kautschuk, Polyisobutyl, Polyamid, weichgemachtem PVC, und zwar während des Reckvorganges, ferner an gewissen langsam kristallisierenden Polyestern während des Erstarrens. Der Effekt ist so deutlich, daß ihn auch stark verunreinigte Stoffe zeigen.

H. A. Stuart (Hannover). Was würden systematische Untersuchungen an verschiedenen verreckten Substanzen liefern?

A. Smekal (Graz). Bedauerlicherweise muß gesagt werden, daß dem Gesamtgebiete der kohärenten Lichtstreuung in Festkörpern wohl noch eine systematische experimentelle Grundlage fehlt. Doch läßt sich durchaus angeben, wie man im allgemeinen vorzugehen hätte. Am wichtigsten scheint die bereits erwähnte systematische Trennung der temperaturabhängigen und der temperaturunabhängigen Streuungsanteile. Dann muß es darauf ankommen, das stoffeigene temperaturunabhängige Streulicht durch Zurückdrängung der banalen Streuwirkungen festzulegen, wodurch allein erst alle feineren Effekte zugänglich würden. — Die banalen Streuwirkungen rühren zumeist von winzigen Hohlräumen oder Fremdstoffteilchen her, die im Tyndall-Kegel mikroskopisch wahrnehmbar sein können, aber auch das mechanische Verhalten zu beeinflussen vermögen. Die Firma Röhm und Haas hatte seinerzeit die große Freundlichkeit, uns Plexiglas-Proben aus doppelt vakuumdestillierter monomerer Flüssigkeit zur Verfügung zu stellen, wodurch eine Verminderung der Anzahl der Fremdstoffteilchen eintrat, die ein deutlich verändertes Bruchbild ergab. Dies dürfte dafür sprechen, daß auch Streulicht-Untersuchungen an Festkörpern weitgehende Reinigungsmaßnahmen an den zu prüfenden Stoffen erforderlich machen.

O. Kratky (Graz). Nehmen wir einmal den günstigsten Fall an, daß alle theoretischen Schwierigkeiten beseitigt werden könnten, was wäre dann durch Messungen dieser Art erreichbar?

Man kann das Ergebnis wohl in ganz analoger Weise anschaulich deuten wie das Ergebnis einer „Patterson-Analyse“. An die Stelle der Elektronendichte im Falle der Röntgenanalyse tritt hier der Unterschied der Brechungsindizes.

A. Peterlin (Ljubljana). Die von Debye eingeführte Verteilungsfunktion, hier der Brechungsindexschwankungen, ist genau der Dichteverteilungsfunktion in Flüssigkeiten, die aus Röntgeninterferenzen bestimmt werden kann, nachgebildet. Sie sagt selbstverständlich nichts darüber aus, ob Dichte- oder Orientierungsschwankungen vorliegen.

A. Smekal (Graz). Für derartige Messungen dürften dreidimensional vernetzte Stoffe vorteilhafter sein als Kettenpolymere. Wählt man niedrig schmelzende Oxydgläser und mißt das Streulicht der unterkühlten Schmelzen bis zum Erstarrungsbereich und darunter, dann sollte auch der Polymerisationsverlauf durch Streulicht-Untersuchungen verfolgbar sein.

H. A. Stuart (Hannover). Zur anschaulichen Deutung der Lichtzerstreuung an hochpolymeren Festkörpern ist ein Hinweis auf die Röntgen- oder Elektronenstreuung an einem Molekülgas nützlich. Aus Intensitätsverteilung der letzteren kann man die sog. radiale Verteilung der Ladungsdichte ableiten. Diese Kurve zeigt Maxima für alle diejenigen Abstände r , die gleich dem Abstände irgend eines Atompaars sind, gibt also die Häufigkeit der Abstände der Streuzentren. Hier bei der Streuung am Festkörper gewinnt man die radiale Verteilung der Schwankungen des Brechungsindex, genauer die Größe dieser Schwankungen und weiterhin unter gewissen Voraussetzungen eine Aussage über den Bereich, über den diese Schwankungen praktisch konstant bleiben, also ein Maß für die räumliche Ausdehnung und Stärke der Inhomogenitäten. Diese zu einer seitlichen Streuung führenden Inhomogenitäten können nun sehr verschiedene Ursachen haben:

1. Beim Erstarren eingefrorene normale Dichteschwankungen.

2. Konzentrationsschwankungen der Verunreinigungen.

3. Schwankungen der kristallinen und amorphen Anteile, überhaupt Schwankungen des Ordnungszustandes.

4. Orientierungsschwankungen dadurch, daß die Vorzugsrichtungen der Ketten in nichtkristallinen Stoffen sich allmählich ändern, also die optischen Hauptachsen von Volumenelement zu Volumenelement schwanken.

5. Sphärolithstrukturen.

Der Beitrag der Dichteschwankungen ist von der Größenordnung $\tau \sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, also meist zu vernachlässigen.

Der Effekt 2 kann je nach der Größe und Konzentration der Verunreinigungen alle anderen Beiträge übertreffen. Solange man ihn nicht experimentell ausschließen kann, ist die Auswertung von Lichtstreuungsmessungen an Festkörpern sehr begrenzt.

Der Beitrag 3 wird in der Mehrzahl der Fälle klein bleiben. Zwar betragen die Dichteunterschiede zwischen den kristallinen und amorphen Bereichen 4–6%, die Unterschiede in ϵ also einige Prozent, sind also recht groß. Da aber andererseits die Abmessungen der kristallinen Bereiche meist klein gegen die Wellenlänge sind, wird die Streuintensität gering bleiben, insbesondere, wenn die kristallinen und amorphen Bereiche einigermaßen regelmäßig aufeinanderfolgen.

Der Beitrag 4 hängt unter anderem davon ab, wieweit sich die „Ordnung in kleinen Bereichen“ auswirkt, d. h. über welche Molekülabstände, sei es im unorientierten oder im verreckten Zustande, die Ketten praktisch noch parallel liegen.

Sphärolithbildung bedeutet stets eine starke, zusätzliche Trübung. Bei größeren Sphärolithen wird die Substanz milchig trübe.

Schließlich ist zu beachten, daß innere Spannungen und kleine Risse zusätzliche Streuung bzw. unregelmäßige Brechungen und Reflexionen hervorrufen können. In Anbetracht dieser vielen zu einer Trübung führenden Faktoren ist es unerlässlich, an ausgesucht staubfreien Substanzen — hergestellt durch Polymerisation sorgfältigst gereinigter Ausgangsstoffe — in abgeschlossener Apparatur zu messen. Die optische Untersuchung solcher Präparate, insbes. in Abhängigkeit von der Temperatur, dürfte aber für die Kenntnis der Struktur von hochpolymeren Stoffen von einiger Bedeutung werden.

Th. Neugebauer (Budapest) (Nachträglich). Feste Körper streuen das sichtbare Licht bekannterweise nur infolge von Wärmeschwingungen und Inhomogenitäten, Gitterfehlern usw., und zwar aus ganz analogen theoretischen Gründen, denen zufolge die bekannte Mathiessensche Regel in der Theorie der metallischen Leitfähigkeit auftritt. Inhomogenitäten streuen andererseits ganz auf die Art, wie wenn sie allein vorhandene Partikel sein würden, also kleine Gitterfehler nach dem Rayleighschen Gesetz. Handelt es sich jedoch um im Verhältnis zu λ nicht mehr vernachlässigbar kleine Inhomogenitäten, so werden diese den bekannten Mie-Effekt aufweisen, also vorwiegend nach vorne streuen. Bei Hochpolymeren ist dieser Punkt wesentlich, weil bei ihnen schon das einzelne Kettenmolekül von solcher Länge sein kann.

Aus dem Rayleighschen Gesetz folgt die Proportionalität der gestreuten Intensität zu λ^{-4} , handelt es sich jedoch um einen Mie-Effekt, so wird infolge von Interferenz die Abhängigkeit von λ abgeschwächt und demzufolge das kurzwellige Gebiet weniger bevorzugt. Kann man jedoch die Polarisierbarkeit nicht mehr als eine Konstante betrachten, so muß deren Frequenzabhängigkeit (Resonanznenner) ebenfalls berücksichtigt werden. Im sichtbaren Gebiet und bei durchsichtigen Körpern ist das jedoch nur von untergeordneter Bedeutung, dagegen tritt bei der Streuung an freien Elektronen aus analogen Gründen statt des Rayleighschen Gesetzes eine frequenzunabhängige Streuung auf, die besonders bei Röntgenstrahlen von Bedeutung ist. Bei Hochpolymeren ist jedoch zu beachten, daß Deformationsschwingungen durchschnittlich nur die halbe Frequenz der Valenzschwingungen besitzen und Kettenmoleküle demzufolge im infraroten Gebiet stark anisotrop sind. Diese Infrarotanisotropie ist seit den Experimenten von Elliot, Ambrose und Temple⁹⁾ zu einer Erfahrungstatsache geworden. Bei Hochpolymeren mit wenigstens teilweise parallelisierten Ketten müssen außerdem schon größere anisotrope Gebiete auftreten, an deren Grenzflächen schon ein Übergang zur gewöhnlichen Lichtbrechung von infraroten Strahlen von Bedeutung ist. Alles das spricht dafür, daß bei Hochpolymeren im infraroten Gebiet sehr interessante Lichtstreuungserscheinungen zu erwarten sind, die in keiner Hinsicht mehr dem Rayleighschen Gesetz gehorchen.

(Ergänzung). Formelmäßig kann man diese Resultate folgendermaßen ausdrücken: Solange die Polarisierbarkeit als eine Konstante betrachtet werden kann, gilt für kleine Teilchen das Rayleighsche Gesetz, also

$$I \sim A \nu^4; \quad (1)$$

sind dagegen die Teilchen nicht mehr vernach-

lässigbar klein im Verhältnis zu λ , so folgt nach der Mieschen Theorie*)

$$I \sim A \nu^4 (1 - B \nu^2 \dots). \quad (2)$$

Im sichtbaren Gebiet kann man die Polarisierbarkeit (deren Quadrat unsere Konstante A enthält), tatsächlich meistens als eine Konstante betrachten, im infraroten Gebiet, wo die Oszillationsfrequenzen liegen, ist das jedoch nicht mehr der Fall, man muß dann die auch aus der klassischen Theorie und auch aus der Quantenmechanik folgenden Resonanznenner berücksichtigen, also schreiben

$$I \sim \left(\sum_k \frac{A_k}{\nu^2 - \nu_k^2} \right)^2 \nu^4 (1 - B \nu^2 \dots). \quad (3)$$

Aus (3) ist gleich zu ersehen, daß in geringen Entfernungen von den Oszillationsfrequenzen der erste Faktor die Abhängigkeit der übrigen von ν stark überkompensieren kann.

Zur Frage der Lichtstreuung an kleinen Teilchen und der gewöhnlichen Reflexion an größeren sei nur noch bemerkt, daß dies gar nicht zwei physikalische Erscheinungen ganz verschiedener Art sind, sondern daß die Reflexion an größeren Teilchen einfach nur ein extremer Mie-Effekt ist. Beide Erscheinungen werden selbstverständlich von den in den einzelnen Atomen von der Lichtwelle induzierten alternierenden Dipolen verursacht, wobei die von den Atomen eines Partikels gestreuten Vektoren miteinander interferieren. Bei der gewöhnlichen Reflexion bleibt dann nur eine Richtung übrig, in der sich die Vektoren verstärken, weil man die Partikel als unendlich groß im Verhältnis zu λ betrachtet, bei dem Mie-Effekt gibt es dagegen auch noch in anderen Richtungen eine endliche Lichtintensität, weil die Dimensionen der Teilchen vergleichbar mit der Wellenlänge des Lichtes sind. Tatsache ist aber, daß erstens beide Erscheinungen kontinuierlich ineinander übergehen und zweitens, daß man bei Molekülschwärmen von Hochpolymeren schon in gewisser Annäherung die Gesetze der Lichtreflexion und Brechung anwenden kann und auch gezwungen ist, das zu tun, weil eine exakte Berechnung der Streuung von so extrem großen Mieschen Teilchen theoretisch ziemlich aussichtslos ist.

F. H. Müller (Marburg/L.) (Nachträglich). Eine gereckte Polystyrolfolie zeigt, bei Tageslicht betrachtet, ein leichtes Irisieren in bunten Farben. Bei künstlichem Licht ist dies nicht zu bemerken. Besonders deutlich wird dieses Schillern bei einer Rolle aus Styroflexfolie. Ich meine immer, daß dieser Effekt vielleicht auch mit Interferenzerscheinungen bei einem komplizierten Streu- und Reflexionsmechanismus des partiell polarisierten Tageslichtes zusammenhängen könnte.

⁹⁾ A. Elliot, A. J. Ambrose u. R. B. Temple, J. chem. phys. **16**, 878 (1948); Nature **163**, 567 (1949); Proc. Roy. Soc. A. (London) **199**, 183 (1949).

*) G. Mie, Ann. d. Phys. [4] **25**, 377 (1908); Th. Neugebauer, Z. f. wiss. Photographie, Photochemie **42**, 80 (1943).

Aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Meß- und Prüfabteilung, Ludwigshafen/Rh.

Dielektrische Erscheinungen

Von F. Würstlin

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 5. April 1950)

Das dielektrische Verhalten einer Dipolsubstanz in gasförmiger oder in verdünnter Form kann durch die Debyesche Dipoltheorie genügend genau beschrieben werden, wenn sich die Dipole nicht gegenseitig beeinflussen. Im elektrischen Wechselfeld wird so in Abhängigkeit von der Frequenz eine DK-Dispersion beobachtet, deren Lage über der Frequenz durch die Relaxationszeit τ charakterisiert wird, wobei τ ein Maß ist für die Zeit, die die Dipole zum Orientieren im elektrischen Feld benötigen. Bei gewissen Idealisierungen läßt sich für τ ein Zusammenhang mit der Zähigkeit η der Lösung und der Molekülgröße a ableiten.

$$\tau = \frac{4 \pi \eta a^3}{k T}$$

Aus der Gleichung ist ersichtlich, daß eine Dispersion der elektrischen Werte auch in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden kann. Diese einfache Formulierung gilt allerdings nur für den Grenzfall unendlicher Verdünnung der Dipole. Bei höheren Konzentrationen und bei reinen Dipolflüssigkeiten stören sich die Felder benachbarter Dipole untereinander. Debye hat für diesen Fall ein Rotationsbehinderungsglied in die Formel eingeführt. Onsager und später Kirkwood haben andererseits das innere Feld neu berechnet, wobei die Wechselwirkung zwischen Dipol und Umgebung berücksichtigt wird. Es sind so schon Anwendungen auf hochkonzentrierte Dipollösungen und flüssige Dipolsubstanzen möglich geworden, so daß es nicht ausgeschlossen erscheint, diese Theorien auf den Fall der unverdünnten hochmolekularen Dipolsubstanz anwenden zu können. R. M. Fuoss hat beispielsweise nach der Kirkwood'schen Formel in mehreren mit 20% Diphenyl weichgemachten Polyvinylchloriden das Dipolmoment der monomeren Einheit unabhängig vom Molekulargewicht der polymeren Substanz zu 2,2 bestimmt¹⁾). Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß man mit großen Schwierigkeiten zu rechnen hat, wenn

man eine Dispersionstheorie auf die unverdünnten hochmolekularen Substanzen anwenden will. Die DK-Dispersion hochmolekularer Substanzen läßt sich bekanntlich mit erstaunlich niederen Frequenzen nachweisen, was auf hohe innere Viskosität oder große Moleküle oder noch wahrscheinlicher auf beides schließen läßt. Die innere Viskosität — die hier einfach Widerstand gegen die Molekularbewegung bedeuten soll — wird dabei im allgemeinen nicht mit der makroskopisch bestimmbar Viskosität übereinstimmen. In einigen Fällen, z. B. bei weichgemachten Polyvinylchloriden, ist allerdings gefunden worden, daß die verschiedenen Produkte bei den verschiedenen Temperaturen ihrer maximalen dielektrischen Verluste gleiche mechanische Eigenschaften³⁾ und auch gleiche Gleichstromleitfähigkeit besitzen, die selbst wieder für jedes Produkt proportional $1/T$ verläuft⁴⁾. Man kann daraus mindestens entnehmen, daß die Dipolorientierung auch in polymeren Produkten von der Viskosität abhängig ist. In Bezug auf die Orientierungsbewegung im elektrischen Feld dürfte als sicher anzunehmen sein, daß bei Stoffen hohen Molekulargewichts nicht das Molekül als starres Ganzes sich bewegt. Es wird ebenso unwahrscheinlich sein, daß ein in die Kette eingebauter Dipol sich unabhängig von den Nachbardipolen bewegen kann. Wahrscheinlicher ist, daß eine Gruppe von durch Hauptvalenzen miteinander gekoppelten monomeren Bauelementen — ein Kettensegment — sich elektrisch als eine Einheit betätigt, wobei dieses Segment in seiner Länge statistisch zwischen den beiden unwahrscheinlichen Extremen der monomeren Einheit und dem Gesamtmolekül schwankt. Eine flexible Kette hat sicher viele Möglichkeiten einer Orientierungsbewegung mit einem weiten Spektrum von Relaxationszeiten. Der Dispersionsverlauf über der Frequenz wird so allgemein für eine hochmolekulare Substanz immer breit sein, zumal auch noch die Uneinheitlichkeit im Molekulargewicht an einer Verbreiterung beteiligt sein kann.

¹⁾ R. M. Fuoss and J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 385 (1941).

²⁾ R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2401 (1941).

³⁾ J. M. Davies, R. F. Miller and W. F. Busse, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 361 (1941).

⁴⁾ R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 378 (1941).

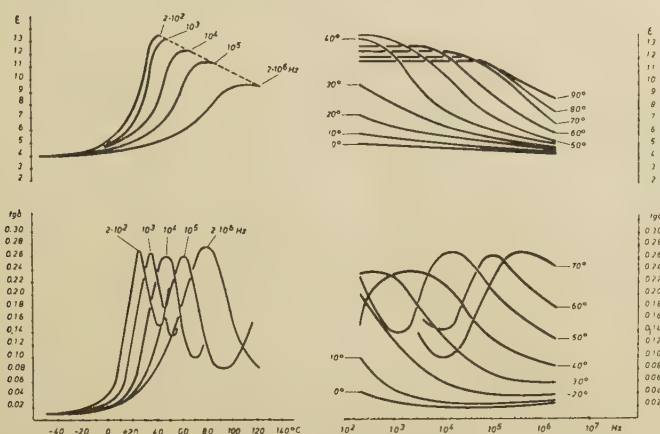


Abb. 1 DK-Dispersion von Polyvinylacetat (MG-4000) in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz

Die entsprechende Dispersion über der Temperatur ist dagegen bei hochmolekularen Substanzen meist verhältnismäßig scharf, was als Folge des steilen Temperaturverlaufs der Viskosität zu deuten ist.

Die kurze summarische Ausführung zeigt, daß die vollgültige theoretische Beherrschung der DK-Dispersion unverdünnter hochmolekularer Substanzen wohl kein hoffnungsloser, aber doch ein sehr schwieriger Fall ist, so daß es bisher nur zu wenigen Anwendungen theoretischer Ansätze auf die DK-Dispersion unverdünnter hochmolekularer Substanzen kam. Dagegen sind von experimenteller Seite her in den letzten Jahren wichtige Ergebnisse erzielt worden, und zwar einmal dadurch, daß die chemische Industrie eine Unzahl von hochmolekularen Substanzen entwickelt hat, die zur Deutung des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und dielektrischen Eigenschaften von Wichtigkeit sind, und zum anderen dadurch, daß es gelungen ist, die dielektrischen Erscheinungen in Beziehung zu setzen zu mechanischen Schwingungen, zur Einfriertemperatur ET (in der angelsächsischen Literatur mit „second-order transition point T_m “ bezeichnet) und ähnlichen Effekten. Die anschließenden Ausführungen beschäftigen sich mit diesen experimentellen Untersuchungen und den daraus abzuleitenden qualitativen Folgerungen.

Wie schon kurz erwähnt, läßt sich die DK-Dispersion bei konstanter Temperatur durch Variation der Frequenz oder bei konstanter Frequenz durch Variation der Temperatur untersuchen (Abb. 1). Es ergeben sich allgemein für hochmolekulare Stoffe bei Variation der Frequenz breite Dispersionsbereiche, deren genaue Durchmessung eine umfangreiche Apparatur erfordert. Rein praktische Gesichtspunkte führen so häufig

dazu, statt der physikalisch zweifellos sinnvolleren Methode der Frequenzvariation die physikalisch undurchsichtigere, aber apparativ wesentlich einfachere Methode der Temperaturvariation zu wählen. Dazu kommt noch, daß viele der Untersuchungen weniger vom physikalischen als vom chemischen Standpunkt aus durchgeführt werden, wobei in erster Linie das Temperaturverhalten einer Substanz interessiert und die physikalische Untersuchungsmethode nur ein Mittel ist, um das Temperaturverhalten der Substanz in Zahlen zu fassen. Bei der überwiegenden Anzahl der Untersuchungen wurde so die Methode der Temperaturvariation bei konstanter Frequenz angewandt und man fand in qualitativer Übereinstimmung mit der Dispersionstheorie in allen Fällen, wo mehrere konstante Frequenzen verwendet wurden, eine Verschiebung des Dispersionsgebietes nach niederen Temperaturen mit Erniedrigung der konstanten Frequenz.

Ist neben den dielektrischen Messungen auch eine Bestimmung der Einfriertemperatur ET durchgeführt, so ergibt sich immer, daß die ET unter dem Temperaturbereich der elektrischen Dispersion liegt, auch wenn diese mit niederen konstanten Frequenzen bestimmt wurde. W. Kauzmann⁵⁾ bringt bei niedrig- und hochpolymeren Gläsern DK-Dispersion und ET über die Relaxationszeit in Verbindung, wobei sich für die Bestimmung der ET eine Relaxationszeit zwischen einigen Minuten und einer Stunde ergibt (Abb. 2). Bei ihrer ET haben dabei alle diese Substanzen eine Viskosität von ca. 10^{13} Poise.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die sich mit den Eigen-

⁵⁾ W. Kauzmann, Chem. Rev. **43**, 219 (1948).

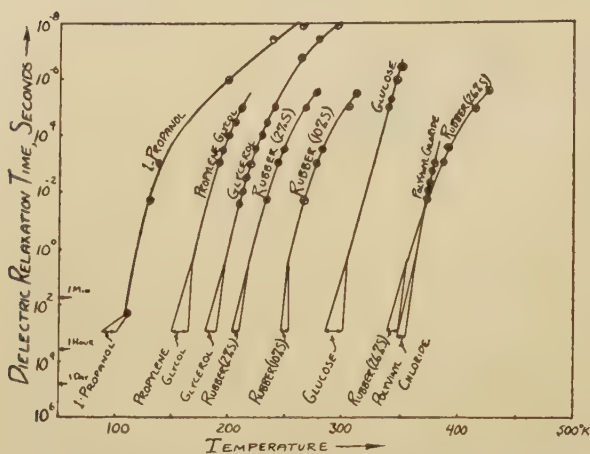


Abb. 2 Relaxationszeiten für DK-Dispersion und Transformationstemperaturen. Die horizontalen Pfeile geben das Transformationsintervall an

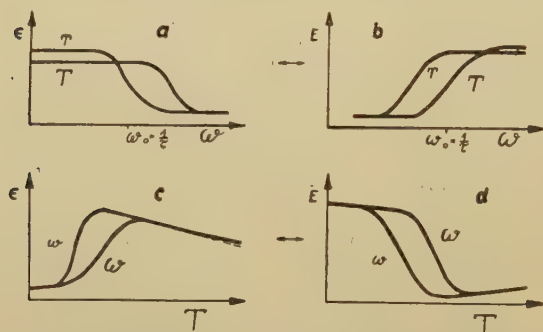


Abb. 3 Analogie zwischen dielektrischer und elastischer Dispersion [ϵ als $f(\omega)$ und $f(T)$, bzw. E als $f(\omega)$ und $f(T)$. Kleine Buchstaben (t und ω) niedrige, große Buchstaben höhere Werte von T und ω]

schaften von hochmolekularen Stoffen im mechanischen Wechselfeld befassen. Es zeigt sich nach F. H. Müller⁶⁾ deutlich eine nahe Verwandtschaft zwischen dem Elastizitätsmodul E und der Dielektrizitätskonstanten ϵ (Abb. 3). Ein Vergleich der Temperaturlage der mechanischen und elektrischen Dispersion bei derselben konstanten Frequenz gibt nahezu übereinstimmende Ergebnisse⁷⁾⁸⁾.

ET, mechanische und elektrische Dispersion sind offensichtlich Äußerungen der Mikro-Brownschen Bewegungen im molekularen Gefüge. Derselbe Vorgang des Einsetzens der Mikro-Brownschen Bewegung von einer bestimmten Temperatur an ist auch an technischen Eigenschaften ersichtlich. Jedem Anwender von weichen Kunststoffen ist der Begriff der Kältefestigkeit („brittle point“) geläufig. Bei der prakti-

schon Bestimmung der Kältefestigkeit zeigt sich allerdings, daß sich mit rein technischen Methoden nur sehr schwer physikalisch sinnvolle und vergleichbare Werte erzielen lassen, doch auch hier sind zweifellos Parallelen zur ET, sowie zur mechanischen und elektrischen Dispersion vorhanden⁹⁾. Bei jeder dieser genannten Methoden ist die Relaxationszeit der Mikro-Brownschen Bewegung gleich der von der Versuchsführung abhängigen Versuchszeit. Bei den mechanischen oder elektrischen Schwingungen wird die Bewegung innerhalb einer Halbperiode erfolgen, und das Dispersionsgebiet wird sich nach um so höheren Temperaturen verschieben, je höher die Frequenz des Wechselfeldes gesteigert wird. Bei der Kälteprüfung wird die Probe bei um so höheren Temperaturen brechen, je schneller die Formänderung der Probe durchgeführt wird und je größer die beabsichtigte Formänderung ist. Die bei der ET festgestellte Relaxationszeit von einigen Minuten bis zu einer Stunde⁶⁾ ist zweifellos die längste, die bei diesen Versuchen vorkommt. Daher erhält man mit der Bestimmung der ET immer die niedrigste Temperatur. Von ihr aus fängt das Dispersionsgebiet für die elektrische und mechanische Dispersion an und die Maximalkurve des dielektrischen Verlustfaktors zeigt so einen um so breiteren Verlauf, je höher die konstante Frequenz ist.

Zur molekularen Deutung dieser Vorgänge muß man sich den Aufbau einer ungeordneten amorphen Substanz von Fadenmolekülen klar machen. Es sind im wesentlichen zwei Kräfte, die den Aufbau bestimmen: Hauptvalenzbindungen mit etwa 70 kcal/Mol Bindungsenergie, die in den Fadenmolekülen die Atome in Gleichgewichtslagen mit durchschnittlich 1 bis 1,5 Å Abstand halten, und senkrecht zu den Fadenmolekülen wirkende van der Waalssche Kräfte mit durchschnittlich $1/10$ dieser Bindungsenergie, die benachbarte Moleküle in 4 bis 5 Å Abstand halten. Unterhalb des Einfrierbereiches können nur Vibrationschwingungen der Atome stattfinden, deren Schwingungsenergie den Hauptteil des Wärmehalts umfaßt und deren Schwingungsweite nur wenige Prozente der Atomabstände beträgt. Von einer gewissen höheren Temperatur an reicht diese Schwingungs-

⁶⁾ F. H. Müller, Kolloid-Z. 114, 2 (1949).

⁷⁾ H. Roelig und H. Heidemann, Kunststoffe 38, 125 (1948).

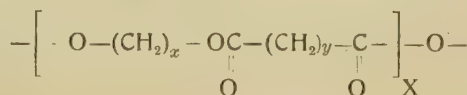
⁸⁾ R. F. Tuckett, Trans. Faraday Soc. 40, 448 (1944).

⁹⁾ R. F. Boyer and R. S. Spencer, Second-Order Transition Effects in Rubber and other High Polymers. In Advances in Colloid Science 2 (New York 1946).

energie aus, um die verhältnismäßig schwachen van der Waalsschen zwischenmolekularen Kräfte zu überwinden, sie reicht aber bei weitem nicht aus, um die Hauptvalenzbindungen der Fadenmoleküle zu sprengen. Entsprechend den unregelmäßigen Abständen senkrecht zu den Fadenmolekülen und den damit in ihren Werten stark streuenden zwischenmolekularen Kräften erstreckt sich die Überwindung dieser zwischenmolekularen Kräfte über ein mehr oder weniger breites Temperaturgebiet, von dem ab nun auch Rotationsschwingungen möglich sind, während dies unterhalb dieser Temperatur wegen der zwischenmolekularen Bindungen nicht der Fall ist. Dies bedeutet nun nicht, daß die Rotation um die C-C-Bindung frei ist, sondern es ist vielmehr so, daß jede Rotation eines Einzelgliedes durch die Nachbarglieder behindert ist und so nur gekoppelte Rotationsbewegungen von Kettensegmenten möglich sind. Das einzelne Fadenmolekül, das als solches praktisch am Ort bleibt, hat eine beachtliche Flexibilität erhalten, die gewundene, sich dauernd ändernde Formen des Fadenmoleküls zuläßt, wobei die ausgestreckte Form des Moleküls nur sehr wenig Wahrscheinlichkeit hat. Nach W. Kuhn¹⁰⁾ sind oberhalb dieser Einfriertemperatur Mikro-Brownsche Bewegungen von Molekülsegmenten möglich, während die Makro-Brownschen Bewegungen der ganzen Moleküle durch Verfilzungen, Verschlingungen usw. erst oberhalb einer höheren Temperatur, der sog. Fließtemperatur, möglich sind. Einfriertemperatur und Fließtemperatur schließen somit ein Übergangsgebiet zwischen festem Körper und Flüssigkeit ein, das für die lineare hochmolekulare Substanz charakteristisch ist, und das bei niedermolekularen Stoffen fehlt. Nach R. M. Fuoss¹¹⁾ findet beim Transformationspunkt ein inneres Schmelzen statt, wobei die polymere Substanz von einem dreidimensionalen zu einem eindimensionalen festen Körper übergeht. Die Moleküle verhalten sich dann längs der Achsen als fester Körper und senkrecht zu den Molekülachsen als Flüssigkeit.

Die bereits erwähnten Kettensegmente sind in Bezug auf ihre Größe schon mehrfach abgeschätzt worden. Kauzmann und Eyring¹²⁾ kommen auf Grund von viskosime-

trischen Messungen an Schmelzen einer polymerhomologen Reihe von Paraffinen bis zu C₃₂H₆₆ zu dem Ergebnis, daß etwa 20 bis 25 C-Atome im Kettensegment eine gekoppelte Rotationsbewegung ausführen, deren Aktivierungsenergie 6 bis 7 kcal/Mol beträgt, was wiederum der Größenordnung zwischenmolekularer Nebenvalenzbindungen entspricht. In derselben Arbeit wurden frühere viskosimetrische Messungen von Ewell und Eyring an Polyisopren derselben Abschätzung unterzogen, die zu einer Segmentlänge von 10 Isopren-Einheiten = 40 C-Atomen in der Hauptvalenzkette führt. Schließlich sind dann noch Messungen von P. I. Flory an Polyester der Form



verwertet, die ebenfalls wieder zu Segmentlängen mit durchschnittlich 30 Atomen führen. An Polyisopren wurden auch auf Grund dielektrischer Messungen Abschätzungen der Segmentlänge ausgeführt. Schneider, Carter, Magat und Smyth¹³⁾ kommen dabei zu 17 Kohlenstoffatomen.

Diese Werte scheinen nun durch weitere Zahlen ergänzbar zu sein. In eigenen Messungen¹⁴⁾ wurden Polyester der angegebenen Form dielektrisch untersucht. Es wurde bei konstanter Frequenz unter Variation der Temperatur eine DK-Dispersion gefunden, die sich ausgehend vom Glykol-Bernsteinsäure-Polyester (in obiger Strukturformel x=2, y=2) bei Verwendung immer höherer Diole und Dikarbonsäuren mit wachsendem Paraffinanteil nach tieferen Temperaturen verlagerte, um dann eine konstante Temperaturlage der DK-Dispersion zu ergeben (bei 10⁷ Hz ~ 10 ± 5° C). Der Tiefstwert der Temperatur wurde schon erreicht, wenn zwischen zwei benachbarten Estergruppen 4 bis 6 CH₂-Gruppen eingebaut waren. Die weitere Vermehrung der CH₂-Gruppen führt asymptotisch zum Paraffin, und man kann so erwarten, daß man damit die Temperaturlage der DK-Dispersion des Paraffins indirekt bestimmt

¹³⁾ W. C. Schneider, W. C. Carter, M. Magat and C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 959 (1945).

¹⁴⁾ Die in dieser Arbeit erwähnten Strukturbeurteilungen an Polyestern und gummielastischen Körpern schließen an Arbeiten und Vorträge von K. Wolf an [s. Referat in Angew. Chemie **A 59**, 172 (1947) und vgl. S. 66 von O. Bayer, Angew. Chemie **62**, 57 (1950)] und wurden z. T. gemeinsam bearbeitet.

¹⁰⁾ W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936).

¹¹⁾ R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 369 (1941).

¹²⁾ W. Kauzmann und H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3113 (1940).

hat (einer direkten Bestimmung ist sie wegen des unpolaren Baues des Paraffins nicht zugänglich). Trägt man für eine polymerhomologe Reihe eines derartigen paraffinähnlichen Polyesters die Temperatur der DK-Dispersion (bei konstanter Frequenz) über dem Molekulargewicht auf, so erhält man schon vom Molekulargewicht ≤ 1000 ab eine Wagrechte. Eine mögliche Erklärung dafür ist die, daß das Molekulargewicht ≤ 1000 der Segmentlänge entspricht und so die Segmentlänge der paraffinähnlichen Polyester kleiner als 60 Kettenatome ist, was mindestens den Werten von Kauzmann und Eyring nicht widerspricht.

Eine ähnliche Diskussion wurde auch schon von anderer Seite ausgeführt auf Grund der Tatsachen, daß die Transformationstemperatur des Polystyrols mit dem Molekulargewicht ansteigt bis zu einem Endwert, der beim Molekulargewicht 30 000 bis 40 000 erreicht ist⁹⁾. Auch hier wird darauf hingewiesen, daß für dieses Verhalten vielleicht die Segmentlänge des unverdünnten Polystyrols verantwortlich zu machen ist insofern, als die Beweglichkeit der Ketten mit dem Anwachsen der Ketten abnimmt bis zu dem Punkt, wo die Durchschnittskettenlänge die Segmentlänge übersteigt. Die enorme Größe der so gefundenen Segmentlänge (ein Kettenstück von 300–400 monomeren Einheiten!) macht die gegebene Erklärung fraglich. Sie wird jedoch andererseits wieder gestützt durch folgende Versuchsergebnisse: An Polystyrolen, die mit verschiedenen Mengen Divinylbenzol vernetzt waren, bestimmten Boyer und Spencer⁹⁾ den Einfluß der Vernetzung auf den Transformationspunkt T_m und stellten fest, daß erst von ca. 0,4% Divinylbenzol ab eine Erhöhung der Einfriertemperatur mit weiter ansteigendem Gehalt an Divinylbenzol auftritt. Aus diesen 0,4% Divinylbenzol läßt sich das zwischen zwei benachbarten Vernetzungsstellen sich erstreckende Polystyrolkettenstück berechnen, und man erhält wieder ein Kettenstück von ca. 300 monomeren Einheiten. Ähnliche Versuche sind in der gleichen Arbeit für Polyisopren angeführt, in denen Bekkedahl den Einfluß einer Schwefel-Vulkanisation auf die Einfriertemperatur des Polyisoprens untersucht mit dem Ergebnis, daß sich schon geringe Schwefel-Mengen in den makroskopischen Eigenschaften (Fließverhalten usw.) bemerkbar machen, während die Einfriertemperatur erst auf einen höheren Schwefelgehalt anspricht. Man kann auch hier einen für die Einfriertemperatur kritischen Schwefel-

gehalt erkennen, und die Umrechnung auf das zwischen benachbarten Vernetzungsstellen sich erstreckende Kettenstück gibt größenordnungsmäßig wieder die bereits auf andere Art abgeschätzte Segmentlänge.

Die aus der Kurve der Einfriertemperatur (oder Temperaturlage der DK-Dispersion) über dem Molekulargewicht ermittelten kritischen Molekulargewichte sind für alle hochpolymeren Substanzen mit hoher ET sehr hoch, und deshalb scheint die Erklärung dieser kritischen Molekulargewichte als Segmentlängen der unverdünnten Hochpolymeren sehr fraglich, besonders mit Rücksicht auch darauf, daß die theoretisch gut begründeten Segmentlängen von hochmolekularen Substanzen in unverdünntem Zustand um etwa eine Größenordnung kleiner sind. Dieser Vergleich regt den Versuch an, die Molekulargewichtsabhängigkeit der ET oder der Temperaturlage der DK-Dispersion einer polymerhomologen Reihe zu bestimmen bei stufenweise erhöhtem Lösungsmittelgehalt. In Abb. 4 sind die Versuchsergebnisse für einige zwischen $MG = 3000$ und $MG = 150\,000$ liegende Polyvinylazetate zusammengestellt. Es zeigt sich deutlich, daß unter Verwendung von Benzylbenzoat als Lösungsmittel das kritische Molekulargewicht, von dem ab der waagrechte Kurventeil beginnt, sich mit zunehmendem Lösungsmittelanteil von einem $MG = 20\,000$ für das unverdünnte Polyvinylazetat bis zu einem Wert ≤ 3000 erniedrigt für die 10/90 verdünnte hochmolekulare Substanz. Das Ergebnis bringt also mindestens noch keinen Widerspruch gegen die Deutung der Segmentlänge aus der Molekulargewichtskurve der ET oder der DK-Dispersion.

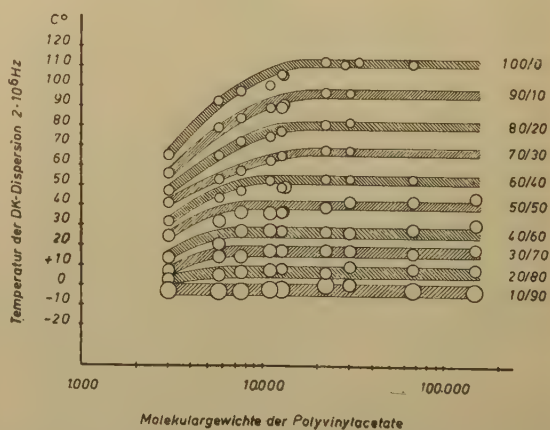


Abb. 4 DK-Dispersion für Polyvinylazetate in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Weichmachung

Die bisherigen Ausführungen erstrecken sich ausschließlich auf ungeordnete amorphe hochmolekulare Fadenmoleküle. Es müssen jedoch auch die gemischt amorph-kristallinen hochmolekularen Substanzen mit einbezogen werden, da sie in großer Zahl bekannt sind und wegen ihrer speziellen Eigenschaften große technische Bedeutung haben (Faserstoffe!). Bei polaren Vertretern dieser Reihe, z. B. Polyestern und Polyamiden, läßt sich ebenso wie bei rein amorphen hochmolekularen Substanzen eine DK-Dispersion beobachten. Da in manchen niedermolekularen kristallinen Substanzen im Kristallgitter noch Orientierungsfähigkeit der polaren Gruppen in einem äußeren elektrischen Feld festgestellt wurde (s. die Arbeiten von C. P. Smyth und Mitarbeitern über Kampher u. ä.), kann man auch der Anschauung begegnen, daß die DK-Dispersion in Polyestern und Polyamiden sich in den kristallinen Bereichen abspielt¹⁵). Diese Anschauung läßt sich kaum vereinbaren mit den Versuchsergebnissen eines Vergleichs zwischen zwei Adipinsäureestern des 1,3- bzw. 1,4-Butandiol¹⁶). Der 1,4-Butandiol-ester der Adipinsäure (in obiger Formel $x=4$, $y=4$) ist ein kristalliner Polyester mit einem Schmelzpunkt von ca. 56° C. Der ihm isomere Polyester des 1,3-Butandiol kann dagegen wegen der einen seitständigen CH_3 -Gruppe nicht kristallisieren. Bei beiden

Polyestern fällt die DK vom gleichen maximalen Wert mit sinkender Temperatur auf optischen Wert der DK ($\epsilon = n^2$) ab, so daß außerhalb des Dispersionsgebietes die DK-Werte für beide Polyester die gleichen sind (Abb. 5). Im Dispersionsgebiet sinkt beim kristallinen Polyester die DK durch die Festlegung des größten Teils der polaren Gruppen im Kristallgitter plötzlich ab auf einen Wert, der nur noch wenig über dem optischen Wert liegt. Dieser selbst wird erreicht durch weiteres Abkühlen über einen breiteren Bereich, in dem auch der Verlustfaktor den üblichen Gang über ein Maximum zeigt. Beim amorphen Polyester fällt dagegen die DK mit sinkender Temperatur in einem breiten Temperaturbereich ab, in dem der Verlustfaktor einen erheblich höheren Maximalwert besitzt als beim kristallinen Ester, da in diesem Fall keine polaren Gruppen im Kristallgitter festgelegt werden. Man kann so annehmen, daß in einer gemischt amorph-kristallinen Substanz für die DK-Dispersion, ET usw. die amorphen Bereiche maßgebend sind. Wird an derselben Substanz im amorphen und im amorph-kristallinen Zustand die ET bestimmt, so kann nach Kolb und Izard der letztere Wert um einige °C höher ausfallen¹⁷). (Das umgekehrte Ergebnis der Abb. 5 ist auf konstitutionelle Verschiedenheit der beiden gemessenen Substanzen zurückzuführen!)

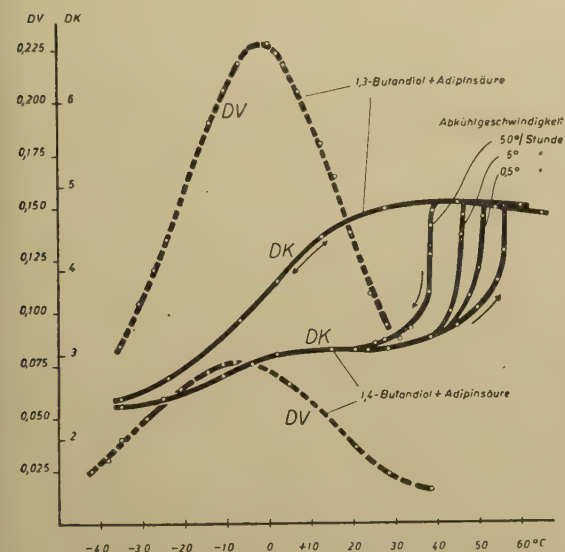


Abb. 5 Dielektrische Messungen mit 10^7 Hz an den Polyestern aus:
1,3 Butandiol + Adipinsäure
1,4 Butandiol + Adipinsäure

¹⁵) W. A. Yager and W. O. Baker, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2164 (1942); W. O. Baker and W. A. Yager, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2171 (1942).
¹⁶) F. Würstlin, Kolloid-Z. **110**, 71 (1948).

¹⁷) H. S. Kolb and E. F. Izard, J. appl. Phys. **20**, 564 (1949).

Tabelle 1
Konstitution und Eigenschaften einiger linearer Polymerisate

Nummer	Konstitution der hochpolymeren Substanz Name Strukturformel	ET = T _m	T _b	DK-Dispersion bei t° C mit (x Hz)
(I)	P-Äthylen $-\text{[CH}_2\text{—CH}_2\text{]}_x-$	-68		unpolar
(II)	P-Isopren $-\text{[CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} \text{—C=CH—CH]}_x-$ cis = Kautschuk trans = Guttapercha	-72 -60	-57 -23 bis -36	-46 (800)
(III)	P-Butadien $-\text{[CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{]}_x-$	-60 bis -70	-65	-50 (800)
(IV)	P-Chloropren $-\text{[CH}_2\text{—C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \end{array} \text{=CH—CH}_2\text{]}_x-$		-38	
(V)	P-Isobutylen $-\text{[CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} \text{—C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} \text{]}_x-$	-60 bis -74	-50	unpolar
(VI)	P-Styrol $-\text{[CH}_2\text{—CHX]}_x-$ $\text{X} = \text{—} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	+80	+80	unpolar
(VII)	P-2,5-Dichlorstyrol $\text{X} = \text{—} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$	~+120		unpolar
(VIII)	P-Vinylkarbazol $\text{X} = \text{—} \begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_6\text{N} \end{array}$	+100		
(IX)	P-Vinylpyrrolidon $\text{X} = \text{—} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \text{—} \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{CH}_2\text{—CH}_2 \end{array}$	?		
(X)	P-Vinylmethyläther $\text{X} = \text{—O—CH}_3$	<-20		-15 (50)
(XI)	P-Vinylalkohol $\text{X} = \text{—OH}$	+85		
(XII)	P-Vinylfluorid $\text{X} = \text{—F}$	?		
(XIII)	P-Vinylchlorid $\text{X} = \text{—Cl}$	+75	+80	+90 (50)
(XIV)	P-Vinylazetat $\text{X} = \text{—O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} \text{—CH}_3$	+28 bis 31		+51 (50)
(XV)	P-Vinylchlorazetat $\text{X} = \text{—O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array} \text{—CH}_2\text{Cl}$	+30		+51 (50)
(XVI)	P-Akrylnitril $\text{X} = \text{—C}\equiv\text{N}$	>+100		~+150 bis 170 (50)
(XVII)	P-Akrylsäuremethylester $\text{X} = \text{—C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \text{—O—CH}_3$	+5	+5	+25 (50)
(XVIII)	P-Methakrylsäuremethylester $-\text{[CH}_2\text{—C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{]}_x-$	~+100	~+100	~+135 (50)
(XIX)	P-Vinylidenchlorid $-\text{[CH}_2\text{—CCl}_2\text{]}_x-$	-18		
(XX)	P-Tetrafluoräthylen $-\text{[CF}_2\text{—CF}_2\text{]}_x-$	?		unpolar

sowie den Einfriertemperaturen ($ET = T_m$), Kältefestigkeiten (brittle point T_B) und der Temperaturlage der DK-Dispersion zusammengefaßt. Es sind dabei jeweils nach Möglichkeit die molekulargewichtsabhängigen End- und Höchstwerte der polymerhomologen Reihe eines Produktes aufgenommen.

Die Tabelle beginnt mit einer kleinen Gruppe von Produkten — Polyäthylen (I), Polyisopren (II), Polybutadien (III), Polychloropren (IV) und Polyisobutylen (V) — mit niedrigen Einfriertemperaturen von -60 bis -70°C . Alle übrigen linearen hochmolekularen Substanzen mit einem Kohlenstoffgerüst haben z. T. beträchtlich erhöhte Werte der Transformationspunkte, wobei sich im wesentlichen zwei Tendenzen für eine solche Erhöhung erkennen lassen. Die Erschwerung der mikromolekularen Beweglichkeit kann nämlich durch Einbau von

a) sterisch hindernden Atomgruppen

b) polaren Atomen oder Atomgruppen in die Kohlenstoffkette oder unmittelbar seitständig zur Kohlenstoffkette erfolgen, wobei auch ein Zusammenwirken beider Tendenzen a) und b) möglich ist.

Typische Beispiele für die Auswirkung der Tendenz a sind Polystyrol (VI), Polyvinylkarbazol (VIII) und Polyvinylpyrrolidon (IX), die wegen der großen Anzahl der voluminmäßig ausgedehnten Seitengruppen um etwa 150°C gegenüber aliphatischen Kohlenstoffketten erhöhte Einfriertemperaturen aufweisen. Die Tendenz ist nicht beschränkt auf seitständig stehende, ausgedehnte zyklische Gruppen, sondern dieselbe Wirkung ist auch erkennbar bei den in die Hauptkette eingebauten zyklischen Gruppen, z. B. bei den in den letzten Jahren entwickelten Terylenen. Für einen derartigen Polyester aus Äthylenglykol und Terephthalsäure geben Kolb und Izard die ET zu $+80^\circ \text{C}$ an¹⁷⁾. Die Messungen an den Terylenen machen es wahrscheinlich, daß auch die Zellulosen nur stark behinderte Mikro-Brownsche Bewegungen ausführen können. Das bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Frequenz bei etwa 10^6 Hz gefundene Maximum des Verlustfaktors kann man sicher nicht als Gegenbeweis anführen, da man dann eine extrem hohe Beweglichkeit annehmen müßte, wie sie bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffketten vorhanden ist. Das Maximum wird von W. A. Yager¹⁸⁾ als eine von der Hauptkette unabhängige Beweglichkeit der

Hydroxyl- bzw. Estergruppen gedeutet. Dieselbe Auswirkung sterisch hindernder Gruppen ist auch zu erkennen bei rein aliphatischen linearen hochmolekularen Substanzen, bei denen räumlich dichte Anordnungen die Bewegungen der Kettensegmente erschweren. Bei den drei isomeren Polyvinylbutyläthern steigt bei gleichem Molekulargewicht die Viskosität vom *n*- zum iso-Butyläther schwach und zum tert.-Butyläther sehr stark an. Genau so steigt auch die Erschwerung der inneren Beweglichkeit an. Die Temperaturlagen der DK-Dispersion bei 50 Hz sind -10° , $+5^\circ$ und $+100^\circ \text{C}$. Derartige Beispiele ließen sich unschwer in großer Zahl aufzeigen. Es soll hier jedoch nur noch ein Beispiel angeführt werden, vor allem wegen der großen Bedeutung der letzten Substanz. Der Vergleich Polyakrylester (XVII) — Polymethakrylester (XVIII) zeigt, daß die bei letzterem zusätzliche seitständige CH_3 -Gruppe sterisch hindernd wirkt in Zusammenhang mit der schon vorhandenen seitständigen Azetatgruppe. Jenckel konnte dies an Hand von Modellbetrachtungen mittels Stuartschen Molekülmodellen nachweisen¹⁹⁾.

Als Beispiel einer polaren hochmolekularen Substanz mit hoher Einfriertemperatur sei das Polyvinylchlorid (XIII) erwähnt, das eine ähnliche Einfriertemperatur besitzt wie das Polystyrol, und dessen ausgeprägte Orientierungspolarisation schon oft untersucht wurde^{1-4) 11) 24)}. Unter den polaren hochmolekularen Substanzen kann man zwei Tendenzen der Erschwerung der Mikro-Brownschen Beweglichkeit erkennen, und zwar mit der Zunahme des Dipolmoments bei gleicher Anzahl der polaren Gruppen und bei gleichem Dipolmoment mit steigender Anzahl der polaren Gruppen. In der Tab. 2 sind ausgehend vom unpolaren Kohlenwasserstoff die polaren Gruppen mit steigenden Gruppenmomenten angeordnet, wie man sie aus Messungen an niedermolekularen Produkten kennt. Rechts sind die entsprechenden Vinylpolymerisate $[-\text{CH}_2-\text{CHX}-]_x$ mit Einfriertemperatur und DK-Dispersion. Die einzelnen Glieder der polymeren Reihe sind allerdings insofern nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar, als die verschiedenen seitständigen Gruppen nicht dieselbe Größe haben, so daß sich also noch andere Einflüsse in dieser Reihe bemerkbar machen. Beim Polyvinylchlorid und beim Polyvinylazetat liegen nur wenig

¹⁸⁾ W. A. Yager, Trans. Electrochem. Soc. 74, 113 (1938).

¹⁹⁾ E. Jenckel, Kolloid-Z. 100, 163 (1942).

Tabelle 2

Einfriertemperatur ET und DK-Dispersion als Funktion des Dipolmoments der polaren Gruppen verschiedener Vinyl-Polymerisate

Nummer	Hochpolymere Substanz	Dipolmoment μ in DEBYE- Einheiten	ET = T_m	DK-Dispersion (50 Hz) bei $t^\circ\text{C}$
(V)	Poly-Isobutylen	0	-65°	unpolar
(X)	Polyvinylmethyläther	1,2	<-20°	-15°
(XVII)	Polyakrylsäuremethylester	1,7	+5°	+25°
(XIV)	Polyvinylazetat	1,7	+31°	+54°
(XIII)	Polyvinylchlorid	2,0	+77°	+90°
(XVI)	Polyakrylnitril	3,4	>+100°	+150 bis 170°

verschiedene Dipolmomente vor. Trotzdem zeigt Polyvinylazetat eine erheblich niedrigere Einfriertemperatur, was wahrscheinlich auf die größere Ausdehnung der Azetatgruppe und auf die Verringerung der zwischenmolekularen Dipolbindungen durch das stärkere Auseinanderdrängen benachbarter Moleküle zurückzuführen ist. Die Erhöhung des Transformationspunktes im Sinne der Tab. 2 ist auch beim Vergleich analog gebauter Polyester und Polyamide zu beobachten. Die Werte liegen um etwa 150° C auseinander, und die für die Rotationsbewegung erforderlichen Energiebeträge sind 12 bzw. 23 kcal/mol der polaren Gruppe¹⁵). Die überraschend hohe Differenz ist nicht allein auf das erhöhte Dipolmoment der Amidgruppe, sondern auch auf die zusätzliche Wirkung der Wasserstoffbindung zurückzuführen.

Sind im wesentlichen nebenvalente Dipolbindungen für die Erschwerung der Mikro-Brownschen Beweglichkeit maßgebend, so erkennt man aus mehreren Beispielen, daß die Auswirkung schnell nachläßt, wenn die benachbarten polaren Gruppen längs der Hauptkette auseinanderrücken. Es bleibt dann die der Kohlenstoffkette eigene Beweglichkeit übrig. Dielektrische Untersuchungen an Polyestern¹⁴) zeigten, daß die DK-Dispersion mit Auseinanderrücken der Estergruppen absinkt, bis ein der reinen Paraffinkette entsprechender Endwert erreicht ist, der sich bereits einstellt, wenn die benachbarten Estergruppen um 4 bis 6 kettenständige Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. Eine ähnliche Tendenz ist auch bei chlorhaltigen Polymeren festzustellen. Während Polyvinylchlorid eine sehr hohe Einfriertemperatur besitzt, ist die des Polychloroprens (IV) dagegen sehr weit abgesunken und unterscheidet sich von der des Polyisoprens nur noch um einen geringen Be-

trag. Es ist also auch hier abzuschätzen, daß bei einer Entfernung benachbarter Dipole um 4 bis 6 C-Atome der Kette kein Einfluß der Dipole auf die Mikro-Brownsche Beweglichkeit der reinen Kohlenstoffkette mehr vorhanden ist.

Bei der Vergrößerung der Zahl der Dipole kann es zur Kompensation von Dipolen kommen, wie man es aus der Reihe CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 kennt, wo bekanntlich die erste Chlorierungsstufe das höchste Dipolmoment der Reihe besitzt, um dann über Methylenchlorid, Chloroform zum unpolaren Tetrachlorkohlenstoff abzufallen. Die ersten Glieder einer solchen Reihe sind auch in Polyäthylen, Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid (XIX) zu erkennen. Letzteres hat die überraschend niedere Einfriertemperatur von -17° C⁹)²⁰) offensichtlich als Folge der teilweisen Kompensation der beiden Dipole am selben Kettenatom. (Der Rückgang der Einfriertemperatur des Polyvinylchlorids zum Polyvinylidenchlorid, mit dem doppelten Cl-Gehalt zeigt außerdem, daß die hohe Einfriertemperatur des Polyvinylchlorids nicht sterisch bedingt ist!) Zu dieser Reihe Polyäthylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid kann nun auch das letzte dem CCl_4 entsprechende Glied genannt werden, allerdings nicht in Form eines vollständig chlorierten Polyäthylens, sondern in der Form eines Polytetrafluoräthylens (XX), das in USA in den letzten Jahren entwickelt wurde²¹). Es zeigt elektrisch interessante Werte, nämlich eine niedere DK von 2,0, unabhängig von der Frequenz im Bereich von 60 bis 10⁹ Hz und auch unabhängig von der Temperatur im

²⁰) R. F. Boyer and R. S. Spencer, J. appl. Phys. 15, 398 (1944).

²¹) M. M. Renfrew and E. E. Lewis, Ind. Eng. Chem. 38, 870 (1946).

Bereich von 25 bis 310°C. Dieselbe Unabhängigkeit von Temperatur und Frequenz besitzt auch der niedere dielektrische Verlustfaktor von 0,0002. Die dielektrischen Werte deuten so klar an, daß hier ein Fadenmolekül mit vollständig kompensierten Partialdipolmomenten vorliegt. Leider fehlen bis jetzt genauere Zahlenangaben über die Einfriertemperatur. Nach Kolb und Izard liegt sie außerhalb +25 bis +160°C¹⁷⁾.

Ein weiteres Beispiel der Kompensation von Dipolmomenten in Fadenmolekülen kann in Zusammenhang mit dem Polystyrol erwähnt werden. Es wurde versucht, die ungenügende Wärmefestigkeit des ausgezeichneten Hochfrequenz-Isolierstoffes Polystyrol zu erhöhen. Man ging dabei u. a. von dem Gedanken aus, daß polare Gruppen durch zusätzliche Dipolbindungen zu stärkeren zwischenmolekularen Bindungen führen können, wie dies ja in einigen Beispielen gezeigt wurde. Diese Polarität wird sich dann aber im allgemeinen dielektrisch bemerkbar machen durch eine Orientierungspolarisation, was für das Polystyrol untragbar ist, da damit die vorzüglichen elektrischen Eigenschaften verschwinden würden. Man hat deshalb mit Erfolg versucht, die Dipole zu kompensieren, so daß wohl die zusätzlichen zwischenmolekularen Bindungen zustande kommen, aber kein Dipol sich elektrisch bemerkbar macht. Das in USA entwickelte Poly-2,5-Dichlorstyrol (VII) hat tatsächlich einen um etwa 40° C höheren Erweichungspunkt als Polystyrol bei unverändert guten dielektrischen Eigenschaften²²⁾. Das entsprechende 3,4-Dichlorstyrol-Polymerisat hat dagegen einen nur geringfügig veränderten Erweichungspunkt, aber wegen unvollständiger Kompensation der Dipole ungünstige elektrische Werte.

Bei allen bisher betrachteten Erhöhungen der Einfriertemperatur gegenüber der des Polyäthylens waren sowohl die sterisch wirkenden Gruppen als auch die polaren Gruppen in die Hauptkette oder unmittelbar neben die Hauptkette eingebaut. Mead u. Fuoss wiesen darauf hin, daß diese Auswirkung der polaren Gruppen nicht vorhanden ist, wenn die polaren Gruppen am Ende aliphatischer Seitenketten sitzen²³⁾. Als Vergleich wurde Polyvinylazetat (XIV) gegen Polyvinylchlorazetat (XV) angeführt, die beide dieselbe Einfriertemperatur und auch

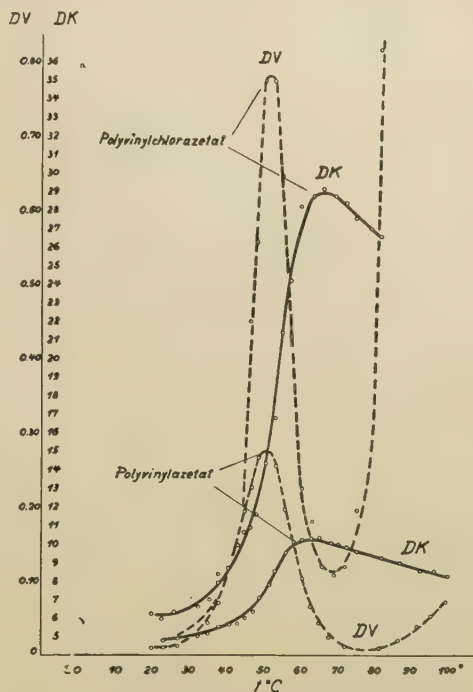


Abb. 6 Anomale DK-Dispersion von Polyvinylazetat und Polyvinylchlorazetat bei 50 Hz

gleiche Temperaturlagen der DK-Dispersion besitzen, wobei allerdings die DK-Dispersion des letzteren Produktes wesentlich ausgeprägter ist und eine mehrfach höhere Sättigungs-DK besitzt (Abb. 6). Die Erklärung dafür ist die, daß in diesem Falle das Chlor-Atom am Ende einer schon sehr beweglichen Seitenkette sitzt, selbst also sehr beweglich ist und daher Anlaß zu einer außerordentlich deutlichen Orientierungspolarisation bietet, aber wegen dieser Beweglichkeit der Seitenkette keinen Einfluß auf die Hauptkette hat. Es ist bemerkenswert, daß beim Polyvinylchlorazetat die Relaxationsbreite etwa der einer polaren Flüssigkeit entspricht.

Zum Schluß soll noch ein technisch wie wissenschaftlich gleich interessantes Gebiet besprochen werden, nämlich das der äußeren Weichmachung: Man kann eine hochmolekulare Substanz mit einer hohen Einfriertemperatur durch Zusatz von Lösungsmittel weichmachen, so daß die Einfriertemperatur im Maße des Lösungsmittelzusatzes absinkt. Bei polaren hochmolekularen Substanzen wie Polyvinylchlorid ist die Weichmachung auch dielektrisch zu verfolgen über die DK-Dispersion^{8) 4) 11) 24)}. Es hat sich gezeigt, daß die Weichmachung der polaren hochmolekularen Substanz nur mit niedermolekularen Substanzen gelingt, die selbst polare Gruppen besitzen. Für Polyvinyl-

²²⁾ W. C. Goggin and R. F. Boyer, Ind. Eng. Chem. 38, 1090 (1946).

²³⁾ D. I. Mead and R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2832 (1941).

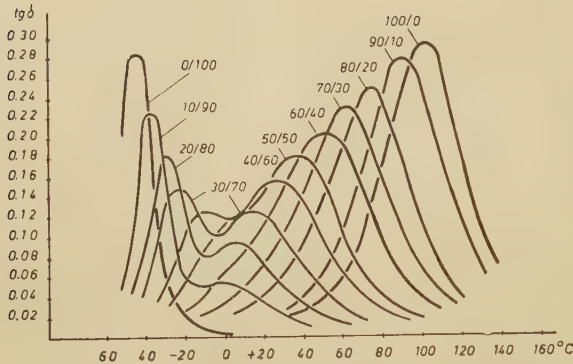


Abb. 7 $\text{tg } \delta - f(t)$ bei $2 \cdot 10^6$ Hz für Polyvinylazetat $\text{MG} \infty 11000$, weichgemacht mit Benzylbenzoat

chlorid haben sich z. B. niedermolekulare Substanzen mit Estergruppen als günstig erwiesen. In zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre wurde der Nachweis versucht und erbracht, daß die Weichmachermoleküle mit ihren polaren Gruppen durch zwischenmolekulare Dipolbindungen an die hochmolekulare Substanz gebunden werden und so eine Solvathülle um das Fadenmolekül entsteht. Es ließ sich dielektrisch die Ausbildung der Solvathülle verfolgen, wobei deutliche Unterschiede zwischen solvatgebundenem und freiem Weichmacher auftraten²⁴). Dieselbe Untersuchungsmethodik wurde auch bei der Weichmachung von Polyvinylazetat durch Benzylbenzoat angewandt (Abb. 7 und 8). Ausgehend von der reinen hochmolekularen Substanz erkennt man in Abb. 7 eine mit der Weichmacherzumischung sich linear nach niederen Temperaturen zu verschiebende DK-Dispersion mit symmetrischen Kurven des dielektrischen Verlustfaktors. Bei höherer Weichmacherzumischung tritt dann nach niederen Temperaturen zu eine Verbreiterung der Kurve auf, die sich als Andeutung von freiem, nicht solvatisiertem Weichmacher erweist. Nach Entzerren der Kurven kann man die Temperaturen der Dispersionsgebiete über der Mischungszusammensetzung auftragen und man erhält so zwei Kurven (Abb. 8). Die obere verläuft solange linear mit der Konzentration, bis das erste Anzeichen von freiem Weichmacher auftritt und die untere Kurve, die des freien Weichmachers, beginnt. Diese Kurve des freien Weichmachers zeigt einen Gang mit der Konzentration insofern, als bei den ersten Spuren freien Weichmachers die Orientierungspolarisation des freien Weichmachers noch sehr gehemmt ist. Vielleicht kann dies so gedeutet werden, daß die hochmolekulare Substanz nicht nur eine

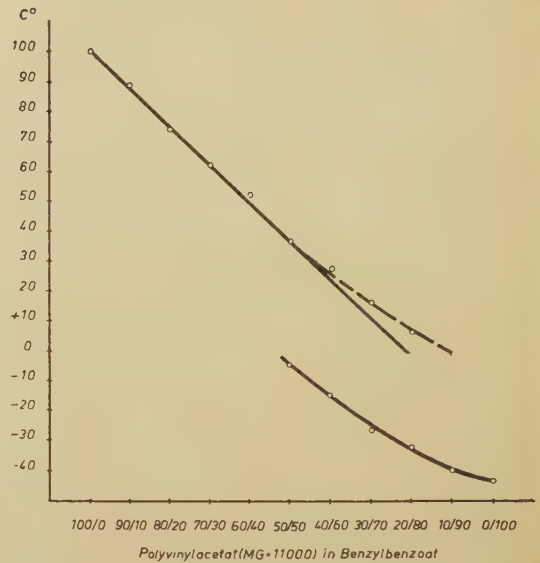


Abb. 8 Temperaturlage der DK-Dispersion ($2 \cdot 10^6$ Hz) für Polyvinylazetat ($\text{MG} \infty 11000$) in Benzylbenzoat

einmolekulare Schicht von Weichmacher um sich bindet, sondern daß über diese hinaus noch eine gewisse Einwirkung vorhanden ist, ohne die weiter entfernten Weichmachermoleküle noch fest binden zu können. Nach ²⁴) kann aus Abb. 8 das molare Verhältnis von Vinylazetat zu Weichmacher in der solvatisierten hochmolekularen Substanz berechnet werden. Man findet unabhängig vom Molekulargewicht des Polyvinylazetats auf 1 Vinylazetat 2,0 Benzylbenzoat-Moleküle.

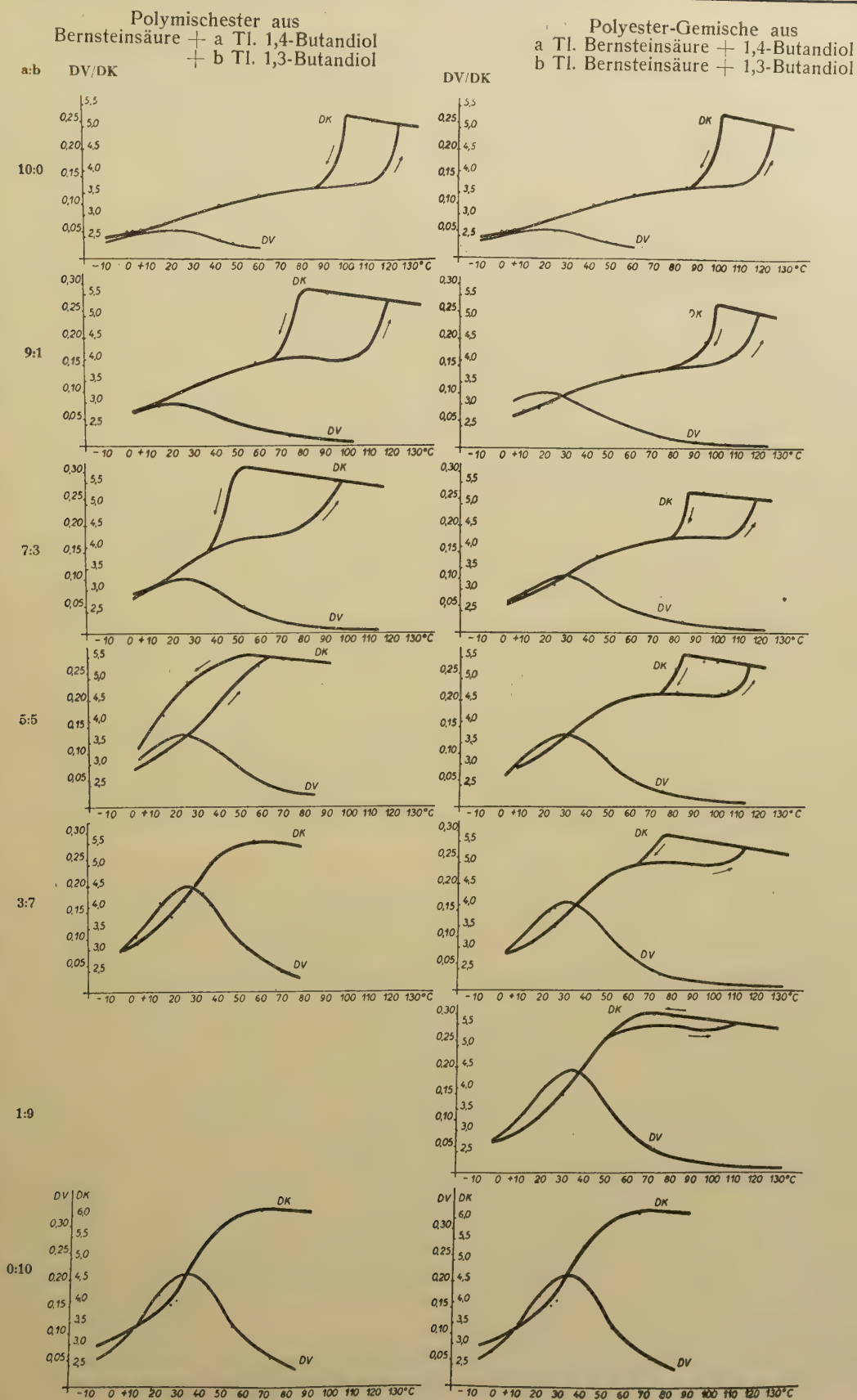
Diskussionsbemerkungen:

Diskussionsleiter: F.H. Müller (Marburg)

Mit 5 Abbildungen

F. Würstlin (Ludwigshafen/Rh.) (Ergänzung) (mit 1 Abb.). Man kann, wie im Referat im Zusammenhang mit Abb. 5 dargelegt wird, auch in einer gemischt amorph-kristallinen Substanz dielektrische Messungen durchführen, wobei sich die amorphe Substanz durch die über ein breites Temperaturgebiet sich hinziehende DK-Dispersion bemerkbar macht, während die kristalline Substanz im Gebiet des Schmelzpunktes eine scharf ausgeprägte DK-Kurve mit Hysteresisverlauf aufweist. Ergänzend sei in einer weiteren Abbildung ein Vergleich zwischen Gemischen von Polyestern und Mischpolyestern auf Grund der dielektrischen Messungen gezogen. Die Ausgangskomponenten für beide Reihen sind jeweils der amorph-kristalline Polyester der Bernsteinsäure mit 1,4-Butandiol und der rein amorphe Bernsteinsäureester des 1,3-Butandiols. Nach einer Mischung im geschmolzenen Zustand ist bei der Abkühlung auch bei nur 10 Proz. Zumischung des 1,4-Butandiolesters an Hand der DK-Kurve immer noch der kristalline Anteil zu sehen. Bei der Mischkondensation fällt dagegen

²⁴) F. Würstlin, Kolloid-Z. 113, 18 (1949).



der Schmelzpunkt stark ab, und die Kristallisation wird bei wachsendem Anteil an 1,3-Butandiol bald unterdrückt. Eine z.B. durch diese dielektrischen Messungen mögliche Unterscheidung zwischen amorph und amorph-kristallin ist für die Erklärung mancher Eigenschaften sehr wichtig, wie an Hand der Mischpolymerisatreihe Vinylidenchlorid-Vinylchlorid ausgeführt wird.

F. H. Müller (Marburg). Dielektrische Messungen, und zwar sowohl DK- bzw. Dipolbestimmungen, als auch Dispersionsmessungen haben schon bei der Erforschung der Struktur der kleinen Moleküle eine hervorragende Rolle gespielt. Dabei ergaben Probleme, die zunächst ein wesentliches Unsicherheitsmoment zu bedeuten schienen, wie die Frage des inneren Feldes oder die Diskrepanz der aus der Relaxationszeit ermittelten Viskosität und der aus Strömungsmessungen bestimmten, Anlaß zu sehr weitgehenden Einblicken u.a. in Fragen der Struktur der Flüssigkeiten. Die hierin liegenden Möglichkeiten dürften auch heute noch nicht erschöpft sein.

Die Anwendung der Dipoltheorie zur Erklärung der dielektrischen Eigenschaften polymerer (organischer amorpher) Substanzen bis in den festen Zustand hinein ist noch nicht alt. E. Kirch deutet in einer Arbeit, die 1932 erschien, an, daß man vielleicht die von ihm gemessenen Kurven an Abietinharzen besser nach der Dipoltheorie erklären sollte als nach der Wagner'schen Inhomogenitätstheorie, doch könnte man es mit diesen Ergebnissen noch nicht beweisen. M. W. ist dieser fehlende Beweis erstmals vollgültig von mir an vulkanisiertem Kautschuk im Jahre 1936 erbracht worden, indem die Resultate von Curtis, McPherson und Scott vom Jahre 1925 vollständig und klar auf der Basis der Debyeschen Theorie ausgewertet worden sind, während die Autoren ihre Ergebnisse ganz anders, nämlich im Hinblick auf das Auftreten besonders stabiler Schwefelkonzentrationen diskutierten¹). Um dies zu sehen, war allerdings eine geeignete Umzeichnung der übrigens sehr sauberen und umfangreichen experimentellen Resultate notwendig.

Ihr technischer Wert erwies sich an zahlreichen mir während der Zeit meiner Mitarbeit bei Siemens & Halske anfallenden experimentellen Material, das sich aber, weil unsystematisch, nicht zu einer weiteren geschlossenen Veröffentlichung eignete^{1a}). Von dieser Zeit ab erschienen laufend weitere Arbeiten über diese Frage. (Holzmüller, R. M. Fuoss usw.), und ich muß betonen, daß hierbei vor allem die Untersuchungen von Herrn Würstlin wesentliche Einblicke gegeben haben.

Ich glaube, daß man aus seinen Untersuchungen mit systematisch variiertem Struktur der Substanzen noch bei weitem nicht alles herausgeholt hat, was man herausdiskutieren könnte, trotz der schon sehr weitgehenden Einblicke, die man gewonnen hat, und trotzdem die Experimente in erster Linie das Dispersionsgebiet nicht durch Frequenz-, sondern durch Temperaturvariation abtasten. Dabei dürfte nur ein Bruchteil des Gemessenen veröffentlicht worden sein.

Zwei Punkte waren wichtig für die erfolgreiche Übertragung der Dipoltheorie auf Hochpolymere:

1. Daß man den polaren Charakter nicht jeweils des ganzen Makromoleküls betrachtete (wie Wo. Ostwald), sondern daß man sein Augenmerk auf die Partialmomente der monomeren Reste richtete, was als erste wohl Sakurada und Lee vorschlugen. 2. war es nötig, den speziellen Mechanismus der Stokeschen Reibung einer Kugel im viskosen Medium für das Molekül, der von Debye wohl zunächst zur Kontrolle der Richtigkeit und Prüfbarkeit seiner Theorie mittels der Formel $\tau = 4\pi\eta a^3/kT$ aufgestellt worden war, fallen ließ (Diskussion im einzelnen: Erg. d. Ex. Naturwiss. F. H. Müller 1938) und auf die Deutung als Platzwechsel (Richtungswechsel) zurückging, eine Deutung, die heute im Rahmen der Reaction Rate Theory von Viskosität, Diffusion und diel. Relaxation (Eyring und Kauzmann) allg. anerkannt ist.

Einen Beweis, inwieweit tatsächlich und oft in völlig unerwarteter Richtung dielektrische Messungen Folgerungen zulassen, sei an Hand der schon mehrmals zitierten Abb. 5 angedeutet: (Über diese Möglichkeit habe ich schon vor längerem mit Herrn Würstlin diskutiert).

Die Breite und Form der Hystereseschleifen am Punkt der Kristallisation ändert sich mit der Abkühlungsgeschwindigkeit. Eine geeignete Analyse muß m.E. ziemlich weitgehende Aufklärung auch über die Kinetik der Kristallisation liefern. Da die Dispersion des amorphen Anteils bei erheblich tieferen Temperaturen liegt, muß die Beweglichkeit in dem Temperaturbereich, in dem die Kristallisation einsetzt, noch sehr merklich sein. Offenbar liegt eine ziemliche Hemmung bei der Keimbildung vor; denn — da man wohl annehmen darf, daß die Aufwärtskurve sehr nahe dem tatsächlichen Schmelzpunkt der kristallinen Bereiche entspricht — folgt, daß erst ca. 6 h nach Unterschreitung der Schmelztemperatur, um dann etwa 3°, die Kristallisation beginnt. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt also sehr verzögert, vielleicht sogar überhaupt nicht. (Wahre Hysterese?) Evtl. kann man hier mit sinngemäßer Übertragung der modernen Analysemethoden für das Gefrieren von Lösungen weiterkommen.

K. Wolf (Ludwigshafen). Die verzögerte Kristallisation, wie sie z.B. durch Messung der DK in Abhängigkeit von Temperatur und zeitlicher Temperaturänderung an 1,4-Butandiol-Adipinat festgestellt wurde (Abb. 5 des Ref. Würstlin), wurde schon früher an den gleichen Präparaten und auch an zahlreichen anderen Polyestern geeigneter Struktur durch rein mechanisch-thermische Beobachtungen gefunden. Darüber wurde gelegentlich verschiedener Vorträge über Kristallisation und Gummielastizität von Polyestern²) berichtet.

Ändert man beispielsweise die Temperatur eines Mischesters aus Maleinsäure (5 Tle), Adipinsäure (45 Tle) u. 1,4-Butandiol (50 Tle) um 120°/Std., so liegen Einfrier- und Auftautemperatur des Kristallisationszustandes etwa 15° auseinander.

Es wurde seinerzeit versucht, Polyester zu synthetisieren, bei denen der gummielastische Bereich möglichst weit nach niedrigen Temperaturen reicht. Dies wurde durch sparsamen Einbau von Strukturelementen versucht, die sterisch kristallisationshindernd wirken (z.B. seitständige Phenyl- oder Methylgruppen). Man erhielt so z.B. unter Mitverwendung von 1,3-Butandiol oder Methylhexandiol

¹) Müller, F. H., Kolloid-Z. 77, 260 (1936).

^{1a}) Müller, F. H., Elektrotechn. Z. 59, 1155, 1176 (1938).

²) Vgl. Ref. Würstlin, Fußnote 14 und Vortrag Wolf GDCh Fachgruppe Kunststoffe u. Kautschuk, 23. 9. 49 (München).

oder Methyladipinsäure Produkte, die je nach dem Grad und Charakter der Behinderung, sofern die Kristallisation nicht vollständig verhindert wurde, nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur erst nach Stunden, Tagen oder Wochen kristallisierten. Auch der Effekt der hochmolekularen Thixotropie, über den F. H. Müller [Kolloid-Z. 112, 1 (1949)] berichtet hat, war bei diesen Substanzen beobachtet worden.

A. Nielsen (Hamburg). Bei der Durchführung eines Vergleichs zwischen verschiedenen chlorierten Kohlenwasserstoff-Polymerisaten fehlt nach Ansicht des Vortragenden eine Untersuchung von Produkten mit steigendem Chlorgehalt. Diese Möglichkeit besteht, wenn man die Untersuchung mit chloriertem Kautschuk in verschiedenen Stufen der Chlorierung anstellen würde. Unter Vermeidung der in der Technik leider üblichen sehr brutalen Chlorierungsbedingungen läßt sich gereinigter Kautschuk auch unter Bedingungen so chlorieren, daß praktisch kein Viskositätsabfall eintritt. Eine Untersuchung in solchen chlorierten Kautschukprodukten auf verschiedenen Stufen der Chlorierung dürfte interessante Ergebnisse bringen. Über die Durchführung solcher Chlorierungen ist der Redner gern bereit, dem Vortragenden Vorschläge zu machen.

F. Würstlin (Ludwigshafen). Unter der Voraussetzung, daß die Struktur dieser Chlor-Kautschuke besonders mit Rücksicht auf die genaue Stellung der Cl-Atome bekannt ist, wären sie für derartige Untersuchungen zweifellos von großem Interesse.

A. Nielsen (Hamburg). Die Struktur der Produkte ist genau bekannt. Die Chloratome sitzen beim Chlorkautschuk sämtlich an den Kettenkohlenstoffatomen. An der Methylgruppe tritt keine Chlorierung auf. Beim voll auschlorierten Kautschuk hat man auf zwei Isoprenreste 8 Chloratome.

E. Jenckel (Aachen). Vielleicht lassen sich die Versuche von Herrn Würstlin über die Entstehung von zwei Maxima im weichgemachten Polymerisat auch von einer anderen Seite her beleuchten. Wir haben früher mit Paraffinöl weichgemachtes Polystyrol untersucht.^{2a)} Bis etwa 10% Paraffinöl erhält man eine homogene Lösung, die Einfriertemperatur sinkt. Über 10% tritt Entmischung auf, die Einfriertemperatur der styrolreichen Phase bleibt konstant, und ebenso muß die hypothetische Einfriertemperatur der paraffinreichen Phase, die vielleicht bei -100° liegen mag, konstant bleiben. Wenn die Lösung sich nicht entmischt, können keine Waagerechten auftreten. Wohl aber könnten bei Tendenz zur Entmischung (Aggregation), die sich ja auch thermodynamisch bemerkbar macht, die Waagerechten der wirklichen Entmischung mehr oder weniger schräg werden und in der Mitte irgendwie verbunden sein. Dieses Bild würde von den Beobachtungen Würstlins nicht mehr sehr verschieden sein. Die Tendenz zur Lösung und die Tendenz zur Entmischung läßt sich aus der Abweichung des Dampfdrucks der Lösung vom idealen Wert nach unten bzw. nach oben leicht feststellen.

^{2a)} Jenckel, E. u. K. Überreiter, Z. phys. Chem. A 182, 372 (1938).

F. Würstlin (Ludwigshafen). Die Deutung als Solvathülle wurde deswegen gewählt, weil sich dielektrisch ein Unterschied zwischen dem ersten und dem zweiten Anteil an Weichmacher zeigt, der sich zudem zu einem vernünftigen molaren Verhältnis von hochmolekularer Substanz und solvatisiertem Weichmacher umwerten läßt.

R. Haase (Marburg). Vielleicht zeigen gerade Untersuchungen der hier genannten Art besonders deutlich, daß die Gegenüberstellung „kristallin-amorph“ zur Deutung der physikalischen Eigenschaften durchaus entbehrlich ist. Die allgemeine statistische Theorie der Ordnungsumwandlungen sagt folgendes Verhalten der Materie voraus. Wenn bei irgendeiner Temperatur in Bezug auf einen bestimmten Ordnungsparameter (Anordnung, Orientierung, Rotationsfreiheit) teilweise Ordnung herrscht, so muß mit wachsender Temperatur zunehmende Regellosigkeit eintreten, bis bei einer bestimmten Temperatur in Bezug auf den betrachteten Ordnungsparameter vollständige Unordnung herrscht (z.B. statistische Anordnung auf Gitterplätzen, regellose Verteilung bezüglich Orientierung, freie Drehbarkeit usw.). Bei dieser Temperatur setzt eine Umwandlung ein, meist eine sog. „Phasenumwandlung höherer Ordnung“, bei der bestimmte Eigenschaften (z.B. spezifische Wärme, Ausdehnungskoeffizient, DK usw.) eine Diskontinuität aufweisen (während bei einer Phasenumwandlung 1. Art auch Entropie und Volumen einen Sprung zeigen). Dies alles ergibt sich, wohlverstanden, bei Zugrundelegung eines kontinuierlichen Spektrums von Ordnungszuständen. — Bei Abkühlung eines Stücks Materie können dadurch Komplikationen eintreten, daß Einfriervorgänge sich bemerkbar machen.

A. Münster (Mannheim). Ich kann den Bemerkungen von Herrn Haase nur beipflichten. Hervorheben möchte ich noch besonders, daß die Annahme eines kontinuierlichen Ordnungsspektrums keineswegs eine kontinuierliche Änderung sämtlicher Eigenschaften bedingt. Kontinuierlich müssen sich nur Entropie, Wärmeinhalte und Volumen ändern. Dagegen können schon bei der spezifischen Wärme, dem Ausdehnungskoeffizienten und der Kompressibilität Diskontinuitäten auftreten.

F. H. Müller (Marburg). Ist es nicht so, daß insbesondere dann diskontinuierliche Änderungen gewisser Eigenschaften auftreten, sobald kooperative Effekte eine Rolle spielen? Ein Zusammenbruch einer Ordnung an einer Stelle macht die Nachbarschaft instabiler, so daß auch dort der Ordnungszustand sich ändert. Die Diskontinuität ist umso schärfer ausgeprägt, je stärker die Kooperation. Danach müßten die Phasenumwandlungen 1. Art grundsätzlich ohne Annahme von kooperativen Wirkungen nicht erklärbar sein?

A. Münster (Mannheim). Das ist vollkommen richtig. Die allgemeine statistische Theorie der Phasenumwandlungen, über die ich demnächst berichten werde, zeigt in der Tat, daß nur bei kooperativen Systemen Phasenumwandlungen auftreten können.

W. Meskat (Dormagen). Ich kann den Diskussionsbemerkungen von Herrn Münster nur zustimmen. Auch die Messungen der DK deuten nach meiner Auffassung mehr auf ein kontinuierliches Spektrum von Ordnungszuständen und können

zwanglos damit erklärt werden, wobei von ausgesprochenen diskontinuierlichen Übergängen, d. h. von bestimmten Eigenwerten der Ordnung sogar abgesehen werden kann, da die bisherigen Prüfsonden bereits eine Diskontinuität zeigen, wo sie im exakten Sinne von Eigenwerten noch gar nicht vorzuliegen braucht.

Wir müssen uns bewußt sein, daß diese allgemeineren Begriffe uns die Möglichkeit geben sollen, auch die verschiedensten weiteren Richtungen der Forschung sinngemäß einzubauen. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die Begriffe kristallin und amorph auch in diesem Zusammenhang als zu enge Begriffe abzulehnen.

F. H. Müller (Marburg). Die Begriffe kristallin oder amorph sind eben Grenzbegriffe für idealisierte Spezialfälle. Wir haben ja dieselben Schwierigkeiten mit der Anwendung der Begriffe fest und flüssig. Es ist m. E. bezeichnend und keineswegs Zufall, daß gerade bei den Hochpolymeren in beiden Fällen Schwierigkeiten auftreten, die dazu zwingen, Verallgemeinerungen und Erweiterungen vorzunehmen.

In einfacher physikalischer und mathematischer Weise kann man nur die idealisierten Grenzfälle kennzeichnen, wobei es zuweilen noch so ist, daß die Zugehörigkeit einer Substanz zur einen oder anderen Kategorie wechseln kann, je nachdem, welche Eigenschaft man zur Definition in den Vordergrund schiebt.

So sind Gläser dem Ordnungsgrad nach (erstarrte) Flüssigkeiten; sie fließen, wenn man über lange Zeiträume urteilt. Bei Beurteilung des Verhaltens für kurze Zeiten sind sie dagegen eindeutig feste Körper. Plastische und kautschukelastische Stoffe aber haben in dem einfachen Schema keinen Platz.

Nimmt man das Auftreten scharfer Röntgeninterferenzen als kennzeichnend für kristallin an, so ist schwinggemahlene Zellulose amorph. Sie geht aber bei Benetzung mit Wasser sofort wieder in den Zustand mit Kristallinterferenzen über. Ihr amorpher Zustand ist also anders als z. B. der von Kautschuk oder Polystyrol. Die Orientierung ging verloren, nicht aber die ungefähre ziemlich weitgehende räumliche Periodizität der Schwerpunkte der Glukoseringe. Diese Feinheiten müssen naturgemäß auch Auswirkungen auf die entsprechenden thermodynamischen Funktionen haben, Verfeinerungen für den Phasenbegriff und die Phasenumwandlungen nach sich ziehen.

Ich glaube, daß jeder, der sich mit Hochpolymeren befaßt, an sich diese Schwierigkeiten kennt. Man sollte darum gewohnte und eingebürgerte Begriffe ruhig übertragen und beibehalten, und falls man exakt sein will, so könnte es vielleicht statt neuer Worte genügen, in diesem Falle „kristallin“ in Anführungszeichen zu schreiben.

O. Fuchs (Frankfurt/M.). Polyvinylidenchlorid ist symmetrischer als Polyvinylchlorid gebaut und müßte deshalb größere Neigung zur Kristallisation zeigen.

F. H. Müller (Marburg). Ob ein Stoff leichter oder weniger leicht kristallisiert, hängt in erster Linie davon ab, ob seine Struktur eine hohe oder geringere Symmetrie besitzt. Dabei kann es sich um Symmetrie der Gestalt oder um Symmetrie des Kraftfeldes handeln. Der Einbau des zweiten Chloratoms macht nicht nur die Raumerfüllung des monomeren Restes gleichmäßiger, auch die Symmetrie

des Kraftfeldes wird um eine Spiegelebene erhöht. Zudem kann sich eine unregelmäßige Aufeinanderfolge der verketteten Reste um einen Grad weniger in Unsymmetrie ausprägen.

K. Wolf (Ludwigshafen). Der Kristallisationsvorgang kann doch anschaulich folgendermaßen erklärt werden: veranlaßt durch die Wärmebewegung kommen Molekülteile benachbarter Ketten in eine regelmäßige gegenseitige Lage, in der zur Kristallisation führende Bindungskräfte wirksam sind. Dieser Effekt wird durch lebhaftere Wärmebewegung insofern erleichtert, als die geeignete gegenseitige Lage schneller bzw. öfter erreicht wird (kristallisationsbeschleunigende Wirkung). Andererseits findet durch die lebhaftere Wärmebewegung auch wieder leichter ein Herausschwingen aus der Potentialmulde statt (kristallisationshemmende Wirkung). Der Kristallisationsvorgang wird gefördert durch hohe Eigenbeweglichkeit der Kette (freie Drehbarkeit usw. — Beispiel Polyäthylen). Er wird gebremst oder gehindert durch Kettensteifheit in der Kette oder gegenseitige sterische Hinderung z. B. durch seitständige raumerfüllende Gruppen (Methylgruppen, arom. Gruppen usw.), die die Ketten oder Kettenteile gegenseitig einfach nicht so nahe aneinander herankommen lassen, daß die bindenden Kräfte schon wirksam werden (Beispiel Polyisobutylen ungedehnt). Stark verzögert wird die Kristallisationstendenz bei fallender Temperatur durch wachsende Viskosität.

H. A. Stuart (Hannover). Die Kristallisationstendenz ist ceteris paribus umso größer, je geringer der Entropieaufwand beim Übergang vom ungeordneten zum geordneten Zustande, d. h., je besser die Moleküle im flüssigen Zustande vorgeordnet sind. Polyäthylen, bei dem die Kettenstücke schon in der Flüssigkeit weitgehend parallel liegen, kristallisiert daher sehr leicht. Beim Polyvinylchlorid reicht dagegen die Parallelisierung durch die Vorordnung nicht aus, ganz abgesehen davon, daß sie in der Flüssigkeit wegen der sperrenden Cl-Atome nicht so gut ausgebildet sein kann, vielmehr müssen zur Ausbildung eines Gitterbereiches auch die Cl-Atome entsprechend geordnet sein. Im Kristall³⁾ liegt hier im Vergleich zum Polyäthylen also eine viel höhere, unwahrscheinlichere Ordnung vor, der Entropieaufwand wird vergrößert, die Kristallisationsneigung ist wesentlich kleiner. Gehen wir zum symmetrisch gebauten Polyvinylidenchlorid über, so sind die Anforderungen an die Ordnung umgekehrt kleiner und ferner die Wechselwirkungsenergie größer, so daß diese Substanz besonders leicht kristallisiert.

F. Würstlin (Ludwigshafen). Polyvinylchlorid sträubt sich gegen Kristallisation wegen der Cl-Atome, Polyvinylfluorid kristallisiert, da das Fluor viel kleiner ist. Teflon (Polytetrafluoräthylen) kristallisiert sehr gut.

O. Leuchs (Köln). Kann man aus den Konzentrationskurven der Abb. 8 bei polaren und nichtpolaren Weichmachern auf charakteristische Unterschiede in der Weichmachung schließen?

³⁾ Die teilweise Kristallisation ist bei einigen weichgemachten PVC-Sorten röntgenographisch direkt nachgewiesen, s. Turner, Alfrey, Wiederhorn, Stein u. Tobolsky, Ind. Eng. Chem. 41, 701 (1949).

F. Würstlin (Ludwigshafen). Die unpolaren Weichmacher können dielektrisch nicht erfaßt werden, und deshalb wurden solche Messungen bisher nicht durchgeführt. Es erscheint auch fraglich, ob sich bei unpolaren Weichmachern das Absinken der Temperaturlage der DK-Dispersion in so weitem Konzentrationsbereich verfolgen läßt wie bei den polaren Weichmachern.

W. Woebcken (Bonn). Sind Untersuchungen bekannt, welche Veränderungen der DK-Dispersion in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad nachgewiesen haben? L. Schiller⁴⁾ hat an gedehntem Kautschuk eine DK- und DV-Änderung gemessen. Es erscheint aussichtsreich, an Hochpolymeren nach einer Verschiebung des Dispersionsgebietes zu suchen, während der Körper gedehnt wird. Die zunehmende Orientierung und molekulare Umlagerung wird vermutlich auch die polaren Anteile in ihren Schwingungseigenschaften beeinflussen. Zweckmäßig würde man wohl in diesem Falle nicht die Temperaturabhängigkeit sondern die Frequenzabhängigkeit der DK prüfen.

(Nachträglich). Ich selber habe die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Hochpolymeren von der Dehnung untersucht⁵⁾. Dabei ergaben sich z. T. beträchtliche Anisotropien der Leitfähigkeit bei Dehnung. Ionenleiter wie PVC z. B. zeigen allgemein eine Leitfähigkeitszunahme, bewirkt durch Zunahme der Ionenzahl; außerdem eine Anisotropie in der Weise, daß die Leitfähigkeit senkrecht zur Dehnung stärker anwächst als in Dehnungsrichtung. Das bedeutet, daß die Beweglichkeit der Ionen senkrecht zur Dehnung größer ist. Im Rücklauf wird eine Hysterese der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt.

An rußgefülltem Kautschuk ist die elektrische Leitfähigkeit gegeben durch die Elektronenleitfähigkeit der Rußpartikel, welche ein Ketten- und Netzwerk im Kautschuk bilden. Das Zerreißen und Neubilden dieser Rußketten bei Dehnung kann mit Hilfe der über Größenordnungen gehenden Leitfähigkeitsänderungen und -Anisotropien gut verfolgt werden.

F. Würstlin (Ludwigshafen). Eigene Messungen liegen nicht vor, und aus der Literatur waren mir auch bisher keine derartigen Messungen bekannt.

F. H. Müller (Marburg). Diese Messungen von L. Schiller wurden wohl seinerzeit im Hinblick auf die Wienersche Mischkörpertheorie angestellt.

W. Brenschede (Leverkusen). Bei der Entwicklung des „Vulcollans“ ist die Frage, ob Mischester (Mischkondensat) oder Estermischung zu den günstigsten Resultaten führt, eingehend behandelt worden. Sie ist dahingehend entschieden, daß so-

wohl die mechanischen Eigenschaften dieses gummielastischen Produktes als auch die Tendenz zur Kristallisation in diesen beiden Fällen praktisch die gleichen sind⁶⁾.

F. Würstlin (Ludwigshafen). Daß Mischkondensation und Mischpolymerisation durch erhöhte Unordnung zu einer Unterdrückung der Kristallisation führen kann, ist schon lange bekannt. Eine Unterdrückung der Kristallisation beim Mischen von Polyestern ist mir aus amerikanischen Arbeiten nur aus einem Fall bekannt, wo die beiden kristallinen Polyester in ganz verschiedenen Gittern kristallisieren.

A. Sippel (Freiburg, Br.). Die mangelnde Neigung des Polyvinylchlorids zur Kristallisation dürfte mit der unregelmäßigen Verteilung der Chloratome zusammenhängen, die ihrerseits wieder bedingt ist durch möglicherweise unregelmäßiges Abwechseln von Kopf-Kopf- bzw. Kopf-Schwanz-Polymerisation, sowie durch die Möglichkeit, die zwei seitständigen Substituenten des C-Atoms (bezogen auf die Molekülkette) verschieden anzuordnen, wie die Stuartmodelle zeigen.

P. Decker (München) (mit 1 Abb.). Wenn man die Zickzackkette des Polyvinylchlorides aus der gemeinsamen Ebene der Kohlenstoffatome betrachtet, können die Chloratome links und rechts von dieser Ebene liegen, und zwar abwechselnd („trans“) (Abb. 2) oder auch in statistischer Verteilung. Da-

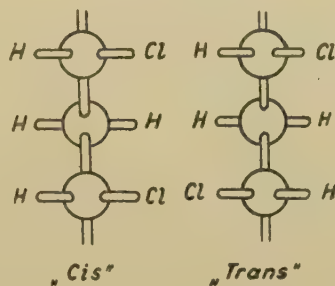


Abb. 2 „cis“/„trans“-Anordnung der Cl-Atome beim PC

durch kommt gegenüber Polyvinylidenchlorid und Polyäthylen ein besonderes Asymmetrieelement hinzu.

K. R. Goldstein (Berlin). Polyvinylchlorid ist nach Elektronen-Strahl-Aufnahmen teilweise kristallin (G. Natta und R. Rigamonti). Die mit Röntgenstrahlen erhaltenen Faserdiagramme (Fuller) sind sehr diffus, dies deutet darauf hin, daß die kristallinen Bereiche klein oder schlecht ausgebildet sind.

Die Faserperiode bestimmte Fuller zu $5,0 \pm 0,05 \text{ \AA}$, Brill zu $5,4 \text{ \AA}$; das ist das Doppelte der Faserperiode von Polyvinylalkohol. Diese Autoren folgern daher, daß eine ebene Zickzack-Kette mit Transkonfiguration vorliegt, bei der die Chloratome abwechselnd vor und hinter der Kettenebene liegen⁷⁾.

⁶⁾ Bayer, O. u. Mitarb., Angew. Chem. **62**, 57 (1950).

⁷⁾ Fuller, C. S., Chem. Rev. **26**, 143 (1946); C. W. Bunn, J. Chem. Soc. London **1947**, 289; R. Lepsius, Kunststoffe **33**, 134 (1943).

⁴⁾ Schiller, L., Die Änderung der DK des Kautschuks senkrecht zu den Kraftlinien. (Diss. Leipzig 1911).

⁵⁾ Woebcken, W., Über die Gleichstromleitfähigkeit plastischer Werkstoffe bei mechanischer Dehnung. Dissertation (Darmstadt 1950); eine auszugsweise Veröffentlichung gemeinsam mit Herrn Prof. Dr. R. Vieweg erfolgt demnächst in der Zeitschrift „Kunststoffe“.

P. Decker (München) (Nachträglich). Der Röntgenbefund beweist lediglich, daß die Polymerisation vorwiegend zu einer „trans“-Lagerung der aufeinanderfolgenden Cl-Atome in Bezug auf die durch die C-Atome gelegte Ebene führt, und nicht, wie oben in Betracht gezogen, zu einer statistischen Verteilung.

Es erscheint jedoch zweifelhaft, ob der Röntgenbefund ausreicht, um eine gelegentliche „Cis“-Lagerung infolge einer Nebenreaktion der normalen Polymerisation völlig auszuschließen.

Ein Molekül, das eine einzige solche „Unstetigkeitsstelle“ in Form zweier ausnahmsweise auf der gleichen Seite der C-Ebene aufeinanderfolgender Cl-Atome enthielte, würde auf ein normales Molekül nicht mehr „passen“.

Ein winziger, röntgenographisch nicht mehr nachweisbarer Prozentsatz „anormaler“ Verknüpfungen würde in einem merklichen Anteil der Polyvinylchloridmoleküle „Unstetigkeitsstellen“ bewirken und damit die Kristallisationstendenz erheblich beeinträchtigen können.

O. Kratky (Graz) (mit 1 Abb.). Wenn ein kontinuierlicher Übergang vom kristallinen in den amorphen Bereich erfolgt, wie dies in den neueren Auffassungen von der mizellaren Struktur enthalten ist, so kann man sich nicht gut vorstellen, daß dabei in einer geom. Eigenschaft ein Sprung erfolgen sollte. Dies widerspricht keineswegs der Auffassung eines definierten, gittermäßig geordneten Zustandes, wie ich in der Diskussion zum Referat von P. H. Hermans näher ausgeführt habe. — Bei der Diskussion der Frage, ob ein Zustand als „kristallisiert“ zu bezeichnen ist, muß man immer festzustellen suchen, ob die Ordnung eines Gitterbausteins (in unserem Fall des monomeren Restes eines Fadenmoleküls) nur relativ zu seinen Nachbarn oder relativ zu den auf größere Entfernungen sich erstreckenden Gittergeraden erfolgt. Im ersteren Fall, der für die Flüssigkeitsstruktur typisch ist, und den man als Nahordnung bezeichnet, werden sich beim Fortschreiten entlang einer „Gitterrichtung“ (z. B. entlang eines Fadenmoleküls oder quer dazu) die gegenseitigen kleinen Abweichungen der Nahordnung von der idealen Anordnung addieren (natürlich nach den Gesetzen der Statistik; so geben z. B. neun superponierte Fehler in der Wurzel des mittleren Abweichungsquadrates nur den dreifachen Fehler), so daß eine „Gittergerade“, z. B. die Verbindung



Abb. 3 a) Keine Fernordnung b) Fernordnung

der Schwerpunkte der in dem Fadenmolekül aufeinanderfolgenden Grundbausteine, auf einer genügend langen Strecke verfolgt, die Form eines verknäulten Fadens annimmt (Abb. 3a). Im zweiten Fall dagegen, der „Fernordnung“, die typisch ist für den echt kristallisierten Zustand, erfolgen die Schwankungen um eine geometrisch ideale Gerade, so daß der relative „Fehler“ zweier Gitterbausteine, d. h. die Abweichung der gegenseitigen Position von der bei idealer Ordnung, von der Entfernung der beiden Bausteine überhaupt nicht abhängt (Abb. 3b) [O. Kratky, Phys. 34, 482 (1933); Mh. Chem. 76, 311 (1947)]. Ein großer Teil der Diskussionen um die übermolekulare Ordnung der Faserstoffe geht letzten Endes um die Frage, ob es dort ein „Einschnappen“ in eine Fernordnung im obigen Sinne gibt oder ob eine solche überhaupt nicht existiert und an ihre Stelle Nahordnungen von verschiedener Güte treten.

Bei dem in Abb. 3 gewählten Beispiel zeigen die beiden Typen keinen Unterschied der Ordnungsgüte in kleinen Bereichen (innerhalb der durch Querstriche abgeteilten Bezirke), aber dennoch wird im Fall 3b die einmal eingeschlagene Gitterrichtung bis auf gleichbleibende Schwankungen beibehalten, während sich im Fall 3a die ursprüngliche Richtung beim Weiterschreiten vollkommen verliert.

In der Diskussion zum Referat Hermans versuchte ich auszuführen, daß die Zellulose zu einer Fernordnung befähigt ist, wobei vielleicht die örtlichen Schwankungen verhältnismäßig groß sein mögen. An der Grenze eines solchen Bereiches erfolgt dann ein Übergang in eine nur Nahordnung enthaltende Struktur mit verschiedenen Graden der Ordnungsgüte.

R. Haase (Marburg). Die diskontinuierlichen Änderungen gewisser makroskopischer Eigenschaften bei einer bestimmten Temperatur trotz eines kontinuierlichen Spektrums von Ordnungszuständen ergeben sich zwanglos aus allen statistischen Theorien, die seit den klassischen Arbeiten von Bragg und Williams über diesen Gegenstand in großer Anzahl erschienen sind. Dieses Phänomen ist geradezu ein Charakteristikum für alle „kooperativen“ Erscheinungen.

F. H. Müller (Marburg/L.) (Nachträglich). Wenn wir, in Ergänzung zu den Ausführungen von Herrn Kratky und Herrn Haase nochmals auf die Frage „kristallin/amorph“ zurückgreifen und überlegen, welche Aussagen das dielektrische Verhalten über diese Frage gestattet, so scheint mir die Sachlage folgende zu sein:

Immer dann, wenn DK-Kurven mit einem steilen (senkrechten) Verlauf in einem engen Temperaturgebiet vorliegen, bedeutet dies, daß ein Teil der Dipole im Material, der im wesentlichen eben noch nur Schwingungen um Ruhelagen ausführen konnte, innerhalb eines engen Temperaturintervalles plötzlich Umklappprozesse mit einer um viele Zehnerpotenzen höherliegenden Häufigkeit durchführen kann. — Schleifen zwischen Abkühlung und Erwärmung deuten hierbei nur Verzögerungen der Gleichgewichtseinteilung an, die allerdings, wie ich in meiner ersten Diskussionsbemerkung ausführte, ebenfalls zu interessanten Folgerungen über die Einstellungsgeschwindigkeiten der Gleichgewichte Verwendung finden können. — Die anomale Dispersion der DK verläuft dagegen s-förmig und mündet mit stetiger Krümmung in den fast linear abfallenden DK-Verlauf oberhalb des Dispersions-

gebietes ein. Bei den hier zur Diskussion stehenden geschieht dies mit einer ausgeprägten Ecke. Das ist eben nur verständlich, wenn ein kooperativer Mechanismus wirkt: Ein gewisser Ordnungstyp im Material bricht plötzlich zusammen, und zwar, weil ja die Kurven bei den Hochpolymeren — anders als bei den Niedermolekularen Kurven (Nitrobenzol, Wasser) — ein s-förmiges normales Dispersionsgebiet nach niederen Temperaturen hin zusätzlich zeigen (Abb. 5, S. 89), war diese Ordnungsgruppe vorher außerdem nur bei einem Teil des Materials vorhanden.

Mehr, als daß ein solcher kooperativer Mechanismus mitspielt, kann man zunächst aus den dielektrischen Messungen nicht sagen, denn auch der Zusammenbruch der Debye'schen Rotationskopplung bei einer Flüssigkeit am kritischen Punkt ist offensichtlich ein kooperativer Effekt*), d. h. auch Naheordnungen können kooperativ zusammenbrechen.

Ergebnisse an Eis, Zyklohexanol im festen Zustand, HBr bei tiefen Temperaturen geben Anlaß, daß Vorsicht bei weiteren Schlüssen geboten ist, nämlich zu niedrige Meßfrequenz kann auch bei Kristallen das „normale“ Dispersionsbild geben (Eis). Die Dispersionsstelle fällt nicht immer mit dem Gefrierpunkt zusammen (Zyklohexanol). Platzwechsel sind zuweilen nur in der Nähe der Umwandlung von einem anderen Gittertyp möglich (HBr). Auf die Einzelheiten sei hier nicht eingegangen. Diese Dinge kann man aber jedenfalls richtig berücksichtigen.

Es bleibt die Frage, ob man nicht doch noch weitere Folgerungen ziehen kann. Ich glaube, das ist möglich.

Im allgemeinen treten nämlich kooperative Kopplungen von Rotationsmöglichkeiten polarer Gruppen besonders dann auf, wenn diese Gruppen in regelmäßigen Raumgittern angeordnet sind. Das Umlappen eines Dipols verändert dann besonders stark das lokale Feld und wirkt lockernd auf die Umgebung. Das heißt, bei der Temperatur, bei der die DK die eingangs besprochene Diskontinuität besitzt, müßte eine Fernordnung zusammenbrechen. Würde es sich um kooperative Phänomene ähnlich denen am kritischen Punkt handeln, so ist nicht einzusehen, warum die zweite, anomale Dispersion außerdem auftritt, denn die Naheordnung besteht im gesamten Material. Die steile Stufe zusammen mit der anomalen Dispersion läßt sich also tatsächlich nur so verstehen, daß mindesten in gewissen nicht zu kleinen Gebieten ziemlich gute „kristalline“ Ordnung besteht.

Wir haben Grund anzunehmen, daß in der Zellulose die OH-Gruppen das Verlustwinkelmaximum bei den hohen Frequenzen bedingen. Es ist aber ebenso wahrscheinlich, daß nur die OH-Gruppen der nicht gut geordneten Glukose-Reste mitspielen, der „amorphen“ Bereiche also. Die OH-Gruppen der Zellulose-Kristallite können entweder gar keine Orientierungsplatzwechsel machen oder nur solche mit relativ langen Relaxationszeiten. Es wäre interessant, die Änderung der dielektrischen Relaxation an den schwinggemahlenden Zellulosen zu verfolgen. Ich glaube, voraussagen zu können, daß die Verdrückung des Gitters die OH-Gruppen teilweise für Umlapprozesse freimacht und der dielektrische Verlust bei hohen Frequenzen ansteigt.

*) Müller, F. H., Physik. Z. 37, 498 (1936), insbes. 503.

Man darf also sagen, daß die dielektrischen Messungen bestätigen, daß es in hochpolymeren Substanzen Bereiche mit Fernordnung geben kann. Andererseits folgt aus den weiter unten zitierten Messungen an Terylen von Reddish, daß bei Anwesenheit von Kristalliten, röntgenographisch bestätigt, umgekehrt nicht notwendig steile Kurven für das dielektrische Verhalten beachtbar sind. Außerdem lassen die Erfahrungen an Niedermolekularen (Zyklohexanol) offen, ob das „Aufschmelzen“ der Kristallite mit dem Zusammenbruch der Orientierung der Dipole zusammenfällt.

In einer kürzlichen Unterredung äußerte Herr Schmelzer, daß die dielektrischen Methoden eine gewisse Ähnlichkeit mit den Methoden der radioaktiven Tracer-Atome besitzen. Unter allen möglichen Bewegungen im Material wird dielektrisch bevorzugt nur diejenige einer bestimmten Sorte von polaren Atomgruppen erfaßt. Das elektrische Feld wackelt an den Dipolen, zugeführte Wärme dagegen überall. Die dielektrische Methode ist also selektiv empfindlich. Es ist die Aufgabe der Forschung, diese spezielle Eigenart nutzbar zu machen; gleichzeitig bedeutet diese Tatsache aber eine Beschränkung.

Nimmt man noch hinzu, daß bei thermodynamischen Messungen die zu Schlüssen verwendbaren Größen Differenzwerte aus großen Werten sind, deren Festlegung darüber hinaus meist nicht auf Relativmessungen, sondern auf Absolutmessungen, noch dazu von Temperatur, Druck usw. bestehen, so wird die Empfindlichkeit der dielektrischen Methode noch deutlicher. Daher legen dielektrische Messungen viel eindeutiger detaillierte Bilder des molekularen Geschehens nahe als thermodynamisch-statistische Diskussion thermodynamischer Messergebnisse (während rein thermodynamische Betrachtungen bekanntlich überhaupt von solchen unabhängig sind, Atomblintheit).

Was schließlich die von Herrn Haase zitierten Arbeiten von Bragg und Williams betrifft, so führen sie zwar zu grundsätzlichen Erkenntnissen, doch sind ihre Voraussetzungen (thermodynamisches Gleichgewicht, unendlich große Systeme) gerade im Falle der Hochpolymeren besonders mangelhaft erfüllt, und wir wissen aus den Arbeiten von Herrn Münster, daß schon geringfügige Änderungen an dem Bild, das man der Auszählung der Realisierungsmöglichkeiten zugrundelegt, erhebliche Änderungen am berechneten Verlauf der thermodynamischen Funktionen bedingen kann. Man darf also wohl nur sagen, daß in der Abb. 3 von Kast zum Referat Hermans (S. 12) sich das Ordnungsspektrum bei Aufschmelzen einer teilweise kristallinen Substanz innerhalb eines engen Temperaturbereiches sehr rasch vom Typ Zellulose I dem der Flüssigkeit zuwenden muß.

Schließlich sei noch gesagt, daß es meines Erachtens überhaupt keine Möglichkeit gibt, die Unterschiede im mechanischen Verhalten z. B. von kautschukartigen Stoffen oder spröden organischen Gläsern einerseits, des hornartig biegsamen Verhaltens andererseits zu verstehen, wenn es nicht auch teils kristalline Hochpolymere gäbe. Das heißt: Die Verfestigung durch kristalline Bereiche mit vorgeordneten amorphen Gelenkbereichen ergibt erst den Zustand: Horn. Das Wichtigste bleibt: Rel. Zeit Spektrum feststellen.

Chr. Schmelzer (Heidelberg). Bei der Art, in der gegenwärtig Dispersionsmessungen der DK nach der Temperaturvariationsmethode ausgeführt wer-

den, ist es nicht immer erwiesen, daß der bei tiefen Temperaturen konstant gewordene Wert von ϵ demjenigen von n^2 gleichzusetzen ist; d. h., daß man tatsächlich sämtliche Dispersionsgebiete der Orientierungspolarisation erfaßt hat (vgl. das Verhalten von Polyvinylchlorid). Es kann beispielsweise durchaus der Fall eintreten, daß einzelne polare Gruppen, ähnlich wie beim festen Chlorwasserstoff oberhalb 98° K, noch bei relativ tiefen Temperaturen Umklappprozesse ausführen können. [Vgl. hierzu Reddish, Trans. Far. Soc. **46**, 459 (1950)]. Es ist daher ratsam, die üblichen Dispersionsmessungen durch eine (methodisch nicht besonders schwierige) DK-Bestimmung im cm-Wellenbereich ($\lambda \approx 3 \dots 10$ cm) bei tiefen Temperaturen zu ergänzen.

H. Reinecke (Burghausen). (Geplante Diskussionsfrage nachträglich). Bei der Mischpolymerisation von Vinylchlorid mit Vinylidenchlorid existiert ein ausgesprochenes Minimum der Einfriertemperatur bzw. des Erweichungspunktes. Beim Nachchlorieren von PVC zeigt sich dieses Minimum nicht, der Erweichungspunkt steigt an.

Das deutet darauf hin, daß sich nicht die Gruppierung $-\text{CH}_2 - \text{CCl}_2 -$ bildet, sondern $-\text{CHCl} - \text{CHCl} -$.

Die Erweichungspunkte der Mischpolymerisate von Vinylchlorid mit symmetrischem Dichloräthylen zeigen erwartungsgemäß kein ausgeprägtes Minimum, sondern eine ähnliche Kurve wie die nachchlorierten PVC. Haben Sie derartige Mischpolymerisate und nachchlorierte PVC elektrisch untersucht?

F. Würstlin (Ludwigshafen) (nachträgliche Antwort). Am Polyvinylidenchlorid und an Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid wurde die DK-Dispersion bestimmt und die Temperaturlage der DK-Dispersion mit dem Anteil an Vinylchlorid monoton ansteigend gefunden. Im Gegensatz dazu wurde bei einer technischen Bestimmung der Erweichungstemperatur (z. B. Martens- oder Vicatzahl) ein Minimum der Kurve etwa an der Grenze zwischen der rein „amorphen“ Vinylchlorid-reichen und den gemischt „amorph-kristallinen“ Vinylidenchlorid-reichen Mischpolymerisaten gefunden.

H. A. Stuart (Hannover) (Nachträglich). Zum Segmentbegriff: Es sei darauf hingewiesen, daß man nicht, wie das häufig geschieht, das Kettensegment im Festkörper dem statistischen Fadenelement des „freien“ Moleküls in der verdünnten Lösung oder im Gaszustand gleichsetzen darf. Die Zahl der Kettenglieder im Fadenelement ist nach unten durch die Bedingung festgelegt, daß die letzte Valenz gegenüber der ersten beliebig orientierbar ist, und daß alle ihre Einstellungen praktisch gleich wahrscheinlich sind. Im Festkörper handelt es sich dagegen um den Kopplungsbereich bei inneren Drehbewegungen, d. h. um die Kettengliederzahl, über die hinweg eine örtliche Drehbewegung sich noch bemerkbar macht. Diese Kopplung hängt natürlich sehr stark von der Struktur der Umgebung ab. Besonders direkt wird der Kopplungsbereich durch Messungen der E. T. und anderer Größen an verschiedenen stark vernetzten Systemen abgetastet. Er ist im allgemeinen größer als die Länge des statistischen Fadenelements der freien Kette. Doch sind umgekehrt auch Fälle eines besonders kleinen Kopplungsbereiches bekannt, wie der Extremfall der 180°-Umklappung bei der cis-Form des Polyisoprens.

F. H. Müller (Marburg) (mit 2 Abb.) (nachträglich). Die von Herrn Schmelzer erwähnte Arbeit von Reddish (l. c.) scheint mir eins der schönsten Beispiele zu sein, wieviel man aus einer dielektrischen Analyse überhaupt herausholen kann. Am Terylen (Polyäthylen-Phthalat) wurde Verlustwinkel und DK im Frequenzbereich 10^2 bis 10^7 Hz und im Temperaturbereich -80 bis $+180^\circ\text{C}$ und außerdem der Volumenwiderstand bei höheren Temperaturen gemessen. Die erhaltenen Werte kann man dreidimensional darstellen und erkennt daran 2 Dispersionsbereiche. Der eine ist dem Umklappen von Kettensegmenten zuzuordnen. Seine Temperaturlage steht in Beziehung zum Erweichungsintervall. Der andere entspricht dem Umklappen von Wasserstoffbindungen (OH-Gruppen). Diese ist in dem amorphen Teil möglich, nicht aber im kristallinen Anteil. Seine Frequenz und Temperaturlage erweist sich als identisch mit der Dispersion von adsorptiv aufgenommenem Wasser.

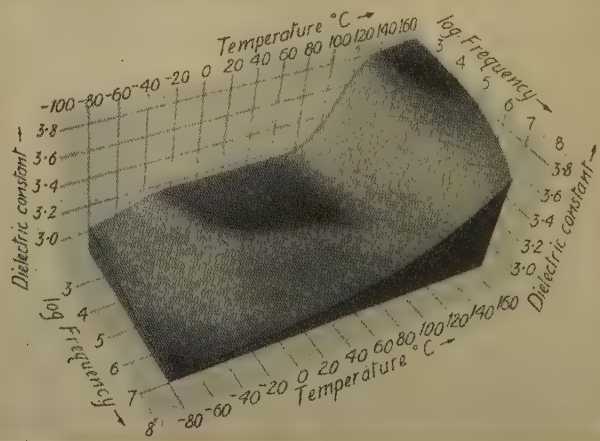


Abb. 4 DK als Funktion von Temperatur und Frequenz für Terylen (Polyäthylen-Phthalat) [nach Reddish, Trans. Far. Soc. **46**, 459 (1950)]. Man erkennt deutlich die beiden „Plateaus“, das tiefere, bei dem die OH-Gruppen dem Feld voll folgen können, das höhere, bei dem nunmehr auch die Kettensegmente dem Felde folgen können

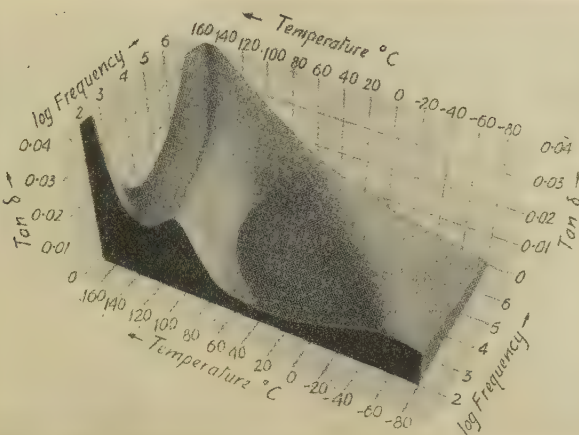


Abb 5 $\text{tg } \delta$ als Funktion von Temperatur und Frequenz für Terylen [nach Reddish, l. c.]. Die „Höhenrücken“ findet man etwa dort, wo in Abb. 4 die „Hänge“ zwischen den „Terrassen“ liegen. Die steile Spitze in der linken Ecke entspricht der Ionen-Leitfähigkeit (hohe Temperatur, niedrige Frequenz)

Da das Terylen vollkommen amorph, als auch teilweise kristallin erhalten werden kann, läßt sich der kristalline Anteil abschätzen. Da es im trockenen und feuchten Zustand gemessen werden kann, kann man auch die maximal aufgenommene Wassermenge abschätzen (Aus der relativen Höhe der entsprechenden Verlustwinkelmaxima!). Alle diese Abschätzungen sind in Übereinstimmung mit auf andere Art gewonnenen Ergebnissen. Die Leitfähigkeitsmessungen liefern die richtigen Werte des Verlustwinkelverlaufes bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen, wenn man entsprechend der Zusammensetzung kristallin amorph die Inhomogenitätstheorie berücksichtigt. Die DK bei den höchsten Frequenzen entspricht noch nicht dem

Quadrat des Brechungsindex, sondern deutet noch die Existenz eines wesentlichen Anteils an Ultrarotabsorption an.

Meines Erachtens müßte auch die entsprechende Analyse bei der Zellulose ähnliche Aufschlüsse ergeben. Der Umklappmechanismus der OH-Gruppen schält sich ganz eindeutig aus bekannten Messungen heraus. (Zusammengestellt bei: F. H. Müller, ETZ l. c.²⁾). Leider kann man bei Zellulose nicht eine rein amorphe Modifikation haben. Aus Leitfähigkeitsmessungen konnte vor kurzem Veith³⁾ Schlüsse auf den kristallinen Anteil in teils ähnlicher Weise wie Reddish ziehen.

³⁾ Veith, H., Frequenz **3**, 165 (1949).

Aus der Kolloidabteilung des Institutes für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Zur Frage der Behandlung stationärer Deformationsprozesse bei Polymerisaten

Von W. Scheele und T. Timm, vorgetragen von W. Scheele

(Eingegangen am 26. April 1950)

P. Flory¹⁾ hat in einer ausgezeichneten Experimentaluntersuchung gezeigt, daß die Viskosität geschmolzener, polymereinheitlicher Polyester — gleiche Temperatur vorausgesetzt — mit der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht ansteigt und der Temperaturkoeffizient der Viskosität (activation energy of flow) vom Polykondensationsgrad unabhängig ist, woraus sich u. a. ergibt, daß die platzwechselnden Strukturkomplexe (flow units) unabhängig von der Länge der linearen Polyester-moleküle gleiche Größe be-

sitzen²⁾. Entsprechende, sich aus rheologischen Untersuchungen ableitende Zusammenhänge sind bei Additionspolymeren (Polystyrol, Polyacrylate, Polyvinylester u.ä.m.) bislang wohl nicht bekannt geworden, wie überhaupt das Studium der Fließprozesse bei der Erforschung der Polymerisate jedenfalls in Deutschland kaum gepflegt worden ist. Fragt man nach den Gründen hierfür, so kommt man zu dem Ergebnis, daß u. a. die Schwierigkeiten, die einer Auswertung der Fließkurven, wie sie die Polymerisate

²⁾ A. Eucken, Lehrb. der chem. Physik, **2**, 914/15 (Leipzig 1944).

¹⁾ P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1057 (1940).

im allgemeinen zeigen, im Wege stehen, dafür verantwortlich gemacht werden müssen. Sie werden im folgenden eingehender erläutert, und es werden Vorschläge zu ihrer Behebung erörtert.

I.

Unter der Fließkurve eines Körpers verstehen wir die Funktion $v=f(\tau)$, wobei v die stationäre Fließgeschwindigkeit (cm sec^{-1}) und τ die Schubspannung (kg cm^{-2}) bedeuten. Wir sehen bei unseren Betrachtungen von solchen Systemen ab, deren Fließkurven nicht durch den Nullpunkt gehen, sondern die Abszisse (τ -Achse) schneiden, so daß eine Fließgrenze (yield value) angenommen werden kann; wir schließen also die sogen. „Bingham-Körper“, bei denen man von plastischem Fließen (plastic flow³) spricht, von der Betrachtung aus; denn nach unseren Erfahrungen zeigen Polymerisate, von denen hier die Rede ist, nicht solche Fließerscheinungen. Ihre Fließkurven gehen durch den Nullpunkt und sind entweder Geraden oder gegen die Abszisse gekrümmte Kurven. Man spricht von Newtonschem bzw. nicht-Newtonschem Fließen⁴.

³) H. Green, Industrial Rheology and Rheological Structures, (New York and London 1949) 73ff.; T. Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers, 33 ff (New York 1948).

⁴) Es sei erwähnt, daß R. Houwink in seinem Buch „Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie“ (Dresden und Leipzig 1938) die Begriffe „reinviskos“ und „quasiviskos“ für Systeme ohne Fließgrenze und „reinplastisch“ bzw. „quasiplastisch“ für solche mit Fließgrenze gebraucht. T. Alfrey (loc. cit., Fußnote³), S. 34) spricht dagegen von „Newtonschem“ bzw. „nicht-Newtonschem“ Fließen, wenn die Fließkurve eine Gerade bzw. konvex gegen die Abszisse gebogen ist und in jedem Falle durch den Nullpunkt geht. Ist die Fließkurve eine Gerade und tritt eine Fließgrenze auf, so spricht er von „Bingham plasticity“. Es ist bemerkenswert, daß T. Alfrey den Begriff „nicht-Newtonsches“ Fließen aber auch dann gebraucht, wenn die Fließkurve konvex gekrümmt ist und eine Fließgrenze angenommen werden muß. Wie sehr im übrigen die Bezeichnungen in der Rheologie wechseln, erkennt man an der folgenden Sachlage: Von Bingham wurde bei Systemen mit konvex gekrümmter und durch den Nullpunkt gehender Fließkurve zunächst der sehr unglückliche Ausdruck „pseudo-plastisches“ Fließen (pseudo plastic flow) gebraucht. Er ist von H. Green (loc. cit., Fußnote³), S. 76 und 135 ff.) mit dieser Bedeutung beibehalten worden. M. Reiner [Deformation and flow 52] (London 1949), will aber auch den Begriff „nicht-Newtonsches Fließen“ in dem von T. Alfrey bezeichneten Sinne abändern und alle Körper, gleichgültig ob ihre Fließkurven Geraden oder gekrümmte Kurven sind, als Newtonsche Flüssigkeiten bezeichnen. Innerhalb dieser so gekennzeichneten Stoffe will er gegebenenfalls noch zwischen „Simple Newtonian Liquid“ und „Generalized Newtonian Liquid“ unterscheiden.

Ist die Fließgeschwindigkeit eine lineare Funktion der Schubspannung, so ist es zweckmäßig, den *tang* des Neigungswinkels der Geraden mit der Abszisse als charakteristisch für den betreffenden Körper anzusehen. Er ist der reziproken Viskosität (Fluidität) proportional. Bei Kenntnis des von der Meßanordnung und ihren Dimensionen abhängigen Geschwindigkeitsgefälles läßt sich aus dem *tang* des Neigungswinkels der linearen Fließkurven die Viskosität berechnen. Ist — was nicht selten vorkommt — das Geschwindigkeitsgefälle nicht definiert, so wird sich die Apparatur eichen lassen, so daß die experimentellen Daten mit Hilfe einer Apparatekonstanten in Viskositäten umgerechnet werden können. Kann man auf die Angabe absoluter Viskositäten verzichten, so wird man selbst bei Unkenntnis der Apparatekonstanten noch zu brauchbaren Ergebnissen kommen, zumal in vielen Fällen die Temperaturfunktion der Viskosität viel wichtiger und aufschlußreicher ist als die Kenntnis der absoluten Viskositätswerte⁵), was viel zu wenig beachtet wird.

Bei Polymerisaten sind, wie schon erwähnt, die Fließkurven jedenfalls bei Temperaturen wenig oberhalb und unterhalb ihres Einfrierbereiches (Second-Order transition point) gegen die Abszisse gebogen. H. Green⁶) schreibt hierzu: „There is a very large class of materials that flow neither like Newtonians nor like Bingham bodies. This class includes practically all resinous materials and solutions of these materials at sufficiently high concentrations.“ Es heißt dann weiter: „Their method of flow does not follow the Newtonian concept that the rate of shear is directly proportional to the shearing stress. This is evident from the fact that their consistency curve, as determined with either a capillary or rota-

⁵) Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur läßt sich über einen nicht zu breiten Temperaturbereich durch ein Exponentialgesetz beschreiben [E. N. da C. Andrade, Nature 125, 580 (1930); S. E. Sheppard, J. Rheology 1, 349 (1930)]; bei Auftragen des Logarithmus der Zähigkeit gegen die reziproke absolute Temperatur erhält man daher Geraden. Es ist klar, daß man sich in diesem Falle damit begnügen kann, mit experimentellen Größen zu arbeiten, die der Viskosität proportional sind.

⁶) H. Green, loc. cit., Fußnote³), S. 76.

tional viscosimeter is not linear and is convex toward the force axis⁽⁷⁾.

Es ist eigenartig, daß man immer wieder bemüht ist, nicht-Newtonsche Fließkurven ähnlich zu behandeln wie Newtonsche. Vielfach nämlich greift man einen Punkt der Fließkurve heraus und berechnet mit Hilfe seiner Koordinaten und der Apparatekonstanten eine „scheinbare Viskosität“ [Quasiviskosität nach Houwink⁸⁾]. Man unterstellt also bei dieser Art der Auswertung einen Newtonschen Fließprozeß, was in jeder Hinsicht unbefriedigend ist. H. Green⁹⁾ äußert sich hierzu folgendermaßen: „Apparent viscosity is the viscosity a material would have if it were a Newtonian, but a non-Newtonian is never a Newtonian“. Tatsächlich muß jegliche Behandlung nicht-Newtonscher Fließprozesse abgelehnt werden, wenn sie nicht den gesamten Kurvenverlauf berücksichtigt. Es ist klar, daß die Definierung einer exakten Größe, durch die nicht-Newtonsche Körper charakterisiert werden können, bei dieser Sachlage sehr erschwert ist. Jedenfalls wird man genötigt sein, von der Ermittlung einer der Viskosität

bei Newtonschen Systemen entsprechenden Größe Abstand zu nehmen*).

Nun läßt sich zeigen¹⁰⁾, daß die nicht-Newtonschen Fließkurven lösungsmittelfreier Polymerisate durch ein einfaches Potenzgesetz¹¹⁾ beschrieben werden können.

$$v = k\tau^n \quad (I)$$

Bei doppeltlogarithmischer Auftragung sind die Fließkurven nämlich in ausgedehntem Schubspannungsbereich Geraden. Der Exponent n in (I) wird durch den *tang* ihres Neigungswinkels mit der Abszisse, k durch ihren Ordinatenabschnitt (Fließgeschwindigkeit für die Einheit der Schubspannung) gegeben. Die Konstante n ist als Potenzexponent dimensionslos.

Der Ansatz (I) wird sehr kritisch beurteilt. H. Green schreibt¹²⁾: „For instance, it is obvious that an empirical equation of flow such as $V/t = a \cdot p^n$ (7) is not acceptable, no matter how perfectly it might fit the laboratory data; for there is no reason to believe that equation 7 can express a change in the model from plug to complete laminar flow. All such equations as 7 can be discarded, for almost any one of them can be made to fit a non-Newtonian consistency curve by suitable adjustment of the parameters. When this happens, no particular significance should be attributed to it, for the meaning of ‘ a ’ and ‘ n ’ are unknown, being empirical constants ‘only’**. Ähnlich äußert sich M. Reiner¹³⁾: „It is assumed that ‘ n ’ is a constant of the mate-

7) Sowohl die reinen Polymerisate als auch ihre Lösungen können nicht-Newtonsches Fließen zeigen. Bei nicht-Newtonschen Lösungen spricht man von „Strukturviskosität“. Mit ihr hat sich W. Philippoff eingehender beschäftigt. [W. Philippoff, Die Viskosität der Kolloide 113 ff. (Dresden u. Leipzig 1942)]. Er findet bei geringen Schubspannungen einen noch linearen Anstieg der Fließgeschwindigkeit, schließlich tritt die Krümmung der Kurve auf. Bei sehr hohen Schubspannungen ist die Fließkurve abermals eine Gerade. Diese Erscheinungen sind quantitativ von der Konzentration und der Temperatur abhängig. Man nimmt allgemein an, daß die Ursache der Strukturviskosität eine Orientierung der Kettenmoleküle durch die Strömung ist. H. Green (loc. cit., Fußnote³⁾, S. 136) schreibt: „The types of materials that give pseudoplastic curves are those represented chiefly by the resins and the rubbers, both natural and synthetic. They are characterized by showing no evidence of yield value, are highly viscous and sticky, and are composed of long molecules. When they are subjected to a shearing stress and permitted to flow, there occurs an alignment of the long molecule parallel to the direction of flow.“ Ob allerdings das nicht-Newtonsche Fließen der Polymerisate im lösungsmittelfreien Zustand die nämliche Ursache hat oder nur durch sie erklärt wird, möchte man nicht ohne weiteres entscheiden (s. später; dort auch Bemerkungen über die Gestalt der Fließkurven reiner Polymerisate bei kleinsten Schubspannungen).

⁸⁾ R. Houwink, loc. cit., Fußnote⁴⁾.

⁹⁾ H. Green, loc. cit., Fußnote³⁾, S. 286.

*) W. H. Herschel schreibt an M. Reiner [M. Reiner, Deformation and Flow, S. 54 (London 1949)]; „I believe that it is impracticable to divorce the word „viscosity“ from its significance in classical hydrodynamics of a constant of material, and that the most expedient solution of the difficulty is to refrain absolutely from using the word „viscosity“ for any property whatever of colloidal material“. Dieser Ansicht schließen wir uns voll und ganz an.

¹⁰⁾ W. Scheele, Z. Naturforsch. 4a, 433 (1949); Kolloid-Z. 115, 113 (1949); Farben-Lacke, Anstrichstoffe 1950, 48.

¹¹⁾ Solche rheologischen Formeln sind erstmalig von Farrow u. Lowe sowie de Waele im Jahre 1923 und von Wo. Ostwald einige Jahre später vorgeschlagen worden. Man spricht daher wohl auch von der de Waele-Ostwaldschen Formel.

¹²⁾ H. Green, loc. cit., Fußnote³⁾, S. 13.

**) In der Gleichung $V/t = a p^n$ bedeutet V/t das pro Zeiteinheit etwa durch eine Kapillare geflossene Volumen und entspricht der Fließgeschwindigkeit v in (I). p ist der Druck, unter dem das Volumen V durch die Kapillare fließt und entspricht τ in (I). Die Konstante a ist k in (I) kommensurabel.

¹³⁾ M. Reiner, Deformation and Flow, 97 (London 1949).

rial and, therefore, should have different values for different materials. As a consequence, because the dimensions of e_t and p_t are fixed, the dimensions of φ would vary from material to material. This, however, would mean that for different materials φ not only quantitatively varies, but also qualitatively, and the different fluidities φ cannot be compared. This, furthermore, means that (4) is not one law which only for different materials, i. e. different values of 'n', gives different numerical results; what we have before us are as many different laws as there are values of 'n', or for every material a different law."*)

Den von H. Green und M. Reiner geäußerten Bedenken über das Potenzgesetz von de Waele/Ostwald möchten wir uns nicht in vollem Umfange anschließen. Zunächst scheint es uns sicher zu sein, daß der Exponent n eine an das Material gebundene Konstante ist. Dieses zeigen seine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit sowie die Gestalt der Temperaturfunktion. Ob aber n auch unabhängig von der Meßanordnung ist, möchten wir nicht entscheiden, halten es aber für nicht unwahrscheinlich.

Ermittelt man die Fließkurven von Polymerisaten in größerem Schubspannungsreich und bei verschiedenen Temperaturen und trägt man die jeweils bestimmten Exponenten n gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man eine Kurve mit einem deutlich ausgeprägten Maximum, zu dessen beiden Seiten n linear abfällt und sich dem Werte $n = 1$ (Newtonsches Fließen) nähert¹⁴⁾. Die Temperatur des Maximums stimmt praktisch mit der Einfriertemperatur (second order transition point) überein¹⁵⁾. Hieraus ergibt sich zunächst, daß lösungsmittelfreie Polymerisate nicht bei allen Temperaturen Newtonsche Körper sind. Sie sind es offensichtlich nur bei sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen, während es einen mittleren Temperaturbereich geben wird, innerhalb dessen sie nicht-Newtonsche Systeme ($n > 1$) sind. Noch unklar ist, ob

*) e_t = rate of shear (Geschwindigkeitsgefälle), p_t = tangential stress, shearing stress, φ = fluidity (Fluidität = reziproke Viskosität). Unter der Gleichung (4) wird das unserem Ansatz (I) entsprechende Potenzgesetz der Formulierung $e_t = k \cdot p_t^n$ verstanden.

¹⁴⁾ W. Scheele u. Th. Timm, Z. Naturforsch. 4a, 639 (1949); vgl. auch W. Scheele, loc. cit., Fußnote¹⁰⁾.

¹⁵⁾ W. Scheele u. Th. Timm, Kolloid-Z. demnächst.

der Exponent n bei tiefen Temperaturen auch unter den Wert $n = 1$ absinken kann¹⁶⁾. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit von n beweist zunächst nur, daß n an die Eigenschaften des jeweils untersuchten Körpers gebunden ist, schließt aber nicht seine Unabhängigkeit von der Meßanordnung und ihren Dimensionen aus. Nach unseren Erfahrungen könnte n jedoch durchaus eine apparateunabhängige Materialkonstante sein. Bestimmt man nämlich bei ein und derselben Temperatur die Fließkurven eines Polymerisates mit zwei verschiedenen Meßeinrichtungen¹⁷⁾, so erhält man bei doppellogarithmischer Auftragung der Fließgeschwindigkeit gegen die Schubspannung zwei einander parallel verlaufende Geraden, woraus sich ergibt, daß sich zwar die Konstante k geändert hat, n aber konstant geblieben ist. Dieses Ergebnis spricht für eine Unabhängigkeit des Exponenten n von der Meßanordnung und ihren Dimensionen und legt daher den Schluß nahe, daß die Konstante n in (I) ausschließlich durch die jeweils untersuchte Materie bestimmt sein könnte. Wir möchten auch darauf aufmerksam machen, daß n -Werte, die man in der Literatur aufgeführt findet, gut mit unseren übereinstimmen. Dabei sind sicherlich sehr unterschiedliche Meßanordnungen verwendet worden. So hat R. Houwink [Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen, (Leipzig 1934), 52] n -Werte für ein Polystyrol mit einem Molgewicht von etwa 100 000 mitgeteilt. Sie liegen zwischen 1,5 bei 120° und 4,4 bei 80°. Diese Angaben decken sich mit unseren Erfahrungen, wonach bei Polymerisaten die n -Werte in diesem Bereiche liegen und zwar auch bei Polystyrol. Die Meßanordnung, die wir verwendeten, dürfte von dem Plastometer nach Houwink sehr abweichen! Andererseits er-

¹⁶⁾ Fließkurven, bei denen der Exponenten < 1 (konkav gegen die Abszisse gebogene Kurven), sind bei Polymerisaten unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden. Doch zeigen andere kolloide Systeme solche Fließerscheinungen (vgl. dazu H. Green loc. cit., Fußnote³⁾, S. 77 ff.). Man spricht von „Dilatanz“ (Dilatant flow), zuweilen wohl auch von „Strukturverfestigung“ (R. Houwink, loc. cit., Fußnote⁴⁾).

¹⁷⁾ Es wurde mit dem Konsistometer von F. Höppler [Kautschuk 17, 1 (1941) sowie Kunststoffe 31, 404 (1941)] gearbeitet. Je nach „Konsistenz“ kann man Polymerisate mit zwei Meßeinrichtungen untersuchen. Im einen Falle wird ein Kugelstab durch einen mit dem Polymerisat gefüllten Meßeinsatz, im anderen ein Flächenstab durch ein mit dem zu untersuchenden Körper gefülltes Meßnapfchen gedrückt.

wähnt M. Reiner¹⁸⁾ Untersuchungen von Farrow, Lowe und Neal an Stärkekleistern (starch pastes), die sowohl im Kapillarkosimeter als auch im Rotationsviskosimeter durchgeführt wurden und gezeigt haben, daß der Exponent n sich mit der Versuchsanordnung ändert. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß bei diesen Systemen vielleicht gänzlich andere Verhältnisse vorliegen. Wie dem auch sei, viel wichtiger als diese Erörterungen erscheint uns das Maximum in der Temperaturfunktion des Exponenten n , das uns in die Lage setzt, n eine physikalisch-chemische Bedeutung zuzuschreiben. In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁹⁾ haben wir die Konstante n , freilich zunächst nur qualitativ, mit zwei grundsätzlichen, durch die übermolekulare Struktur von Polymerisaten bedingten Zusammenhaltsmechanismen und den unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten deren Relaxationszeiten in Anlehnung an die von W. Kuhn entwickelten Vorstellungen in Zusammenhang gebracht und also n als eine reine Materialkonstante dargestellt. Zusammenfassend glauben wir die folgenden Aussagen über die Konstante n machen zu können:

- a) Der Exponent n in der für Polymerisate im nicht-Newtonschen Gebiet gültigen Beziehung $v = k\tau^n$ ist dimensionslos und sehr wahrscheinlich nur von dem untersuchten Körper, nicht aber von der Meßanordnung und ihren Dimensionen abhängig.
- b) Der Exponent n ist von der Temperatur abhängig; seine Temperaturfunktion $n = f(1/T)$ zeigt ein deutliches Maximum. Die Breite des Temperaturbereiches, innerhalb dessen $n > 1$, sowie die Höhe des Maximums der Temperaturfunktion von n sind für den jeweils betrachteten Körper charakteristisch.
- c) Das Maximum der Temperaturfunktion von n sowie der Transformationspunkt fallen praktisch zusammen.
- d) Der Exponent n wird mit den Relaxationszeiten der verschiedenen Zusammenhaltsmechanismen in Zusammenhang gebracht.

Bei der Beurteilung der Konstanten k in (I), die auch nach unseren Erfahrungen mit Sicherheit sowohl von den Apparatedimensionen als auch von der untersuchten Ma-

terie abhängig ist, liegen die Verhältnisse nach Ansicht von M. Reiner²⁰⁾ etwas komplizierter. Die Folgerungen, die er aus seinen allgemeinen Dimensionsbetrachtungen an Potenzgesetzen zieht und auf den vorliegenden Fall anwendet, sind u.E. so lange richtig, als man dem Potenzexponenten lediglich eine mathematische Bedeutung zuzuschreiben berechtigt ist, d.h. solange er nur ein Zahlenexponent ist, der den experimentellen Kurvenverlauf möglichst genau, aber immer doch nur formal beschreiben soll. Indessen haben unsere ausgedehnten Untersuchungen, vor allem aber die Temperaturfunktion des Exponenten n wahrscheinlich gemacht, daß die Konstante n in (I) in einen physikalisch-chemischen Zusammenhang gestellt werden kann. Wir möchten glauben, daß der Exponent n als der Quotient identischer Größen zu interpretieren ist, deren Dimensionen — da sie sich herausheben — in den Gesamtausdruck nicht mit eingehen. Wegen des Maximums der Temperaturfunktion von n halten wir es nicht für ausgeschlossen, daß das Verhältnis der Relaxationszeiten in irgendeiner Form in den Exponenten n eingeht (vgl. auch W. Scheele u. Th. Timm, Fußnote 19). Selbst wenn diese unsere Meinung richtig ist, ist trotzdem die Konstante k in (I) nicht unbedingt dimensionskonstant, während sie im übrigen ohne Frage apparativ bedingt ist.

Wie dem aber auch sei, wir glauben nun, mit der Definierung der Verformungsleistung²¹⁾ und der Einführung dieser Größe in die Rheometrie eine neue Möglichkeit geschaffen zu haben, die Fließkurven nicht-Newtonscher Systeme auswerten zu können und dabei zweierlei erreicht zu haben, nämlich die Berücksichtigung des konkaven Kurvenhabitus sowie die Eliminierung von k bei der Dimensionsbetrachtung.

Unter der Verformungsleistung verstehen wir das Integral über τdv in den Grenzen

²⁰⁾ M. Reiner, loc. cit., Fußnote¹³⁾, S. 98 ff.

²¹⁾ W. Scheele u. Mitarbeiter, Fußnote¹⁰⁾ sowie Kolloid-Z. 103, 1 (1943); 105, 210 (1943); 108, 44 (1944). — Erst jetzt bemerken wir bei der Durchsicht des Buches „Deformation and Flow“ von M. Reiner, daß ähnliche Begriffe (strain work) bei rheologischen Betrachtungen — freilich vornehmlich bei Newtonschen Körpern — schon vorgeschlagen wurden. M. Reiner hat offenbar versucht, sie auch auf nicht-Newtonsche Systeme (Generalized Newtonian Liquids) anzuwenden. Wenn wir ihn aber recht verstehen, so ist es ihm bisher noch nicht gelungen, solche Körper auf diese Weise rheologisch zu charakterisieren (M. Reiner, loc. cit., S. 329/30).

¹⁸⁾ M. Reiner, loc. cit., Fußnote¹³⁾, S. 103/106.

¹⁹⁾ W. Scheele u. Th. Timm, Kolloid-Z. 116, 131 (1950).

von $v = 0$ bis $v = x$; es wird durch die Fläche dargestellt, die die Fließkurve mit der Ordinate bis zu einer konventionellen Fließgeschwindigkeit einschließt, und kann an und für sich durch Ausmessen dieser Fläche in willkürlichen Einheiten angegeben werden. Es gilt die Definitionsgleichung

$$W \equiv \int_0^x \tau dv \quad (II)$$

Der effektive Wert der Verformungsleistung ist natürlich von der oberen Begrenzung des Integrals abhängig, die man bei vergleichenden Untersuchungen natürlich konstant halten muß. Man kann für sie aber auch prinzipiell ein für allemal $v = 1$ setzen und mißt die Verformungsleistung für die Einheit der Fließgeschwindigkeit, die wir zweckmäßig als spezifische Verformungsleistung bezeichnet haben.

Man sieht nun, daß eine Berechnung der Verformungsleistung immer dann möglich wird, wenn die Integration von (II) durchgeführt werden kann, was immer der Fall sein wird, sobald τ durch v substituiert werden kann.

Um das Integral (II) lösen zu können, benutzen wir unseren Erfahrungen zufolge den Ansatz (I), der für $n = 1$ und jeden Wert von $n > 1$ in größerem Schubspannungsbereich Gültigkeit hat²²⁾

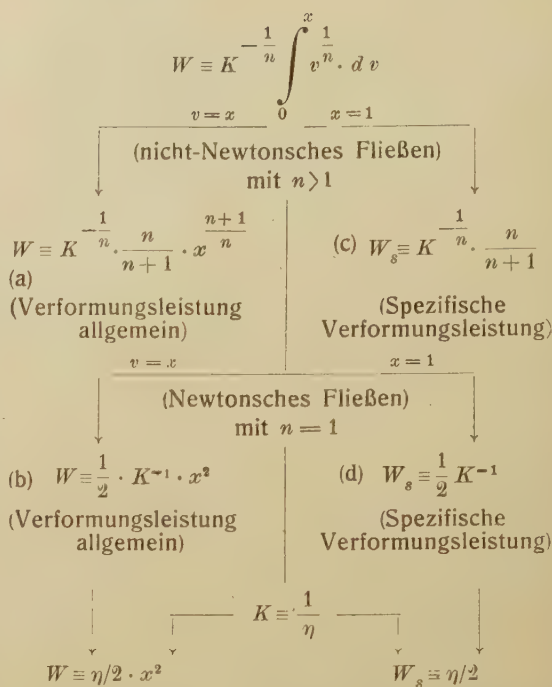
$$v = k \cdot \tau^n \rightarrow \tau = \sqrt[n]{v/k} \quad \begin{array}{l} n > 1 \text{ (Nicht-Newtonsches Fließen)} \\ n = 1 \text{ (Newtonsches Fließen)} \\ n < 1 \text{ (nicht-Newtonsches Fließen)} \end{array}$$

(1)

Uns interessieren hier selbstverständlich nur die Fälle des Newtonschen und nicht-Newtonschen Fließens mit $n \geq 1$. Für die Verformungsleistung ergeben sich nun bei Berücksichtigung von (I) die unter (III) zusammengefaßten Zusammenhänge²³⁾.

²²⁾ Für $n < 1$ liegen unsererseits noch keine Erfahrungen vor. Ob aber umfangreichere Beobachtungen anderer Experimentatoren gemacht wurden, entzieht sich unserer Kenntnis, da wir uns mit der Erscheinung der Dilatanz noch nicht weiter beschäftigt haben.

²³⁾ Bei der Berechnung der Verformungsleistung unter Zuhilfenahme der de Waele-Ostwaldschen Formel wird natürlich unterstellt, daß die Fließkurven auch bei kleinsten und größten Schubspannungen ihren Habitus beibehalten, was tatsächlich wohl nicht zutreffen dürfte. Es wird nachher noch darauf einzugehen sein.



Sehr wichtig für alle weiteren Diskussionen ist die Abhängigkeit der Verformungsleistung von der Temperatur, die durch ein Exponentialgesetz beschrieben werden kann²⁴⁾.

$$W = A e^{K_W/T} \text{ und } K_W = Q_W/R. \quad (IV)$$

In (IV) sind A und K_W Konstanten, von denen die letztere die wichtigere ist und einer Aktivierungsenergie der Verformung Q_W entspricht, die aus dem tang des Neigungswinkels der Funktion $\ln W = f(1/T)$ abgeleitet werden kann.

Der Zusammenhang zwischen Verformungsleistung und Temperatur hängt eng mit der Temperaturabhängigkeit der Konstanten n und k in (I) zusammen. An der Stelle des Maximums der Temperaturfunktion von n hat die Funktion $\ln W = f(1/T)$ einen Knick; sie ändert dort ihre Richtungskonstante. Während n durch ein Maximum geht, hat die Funktion $\ln k = f(1/T)$ ein Minimum. Wir möchten nicht meinen, daß diesem Sachverhalt Bedeutung beizumessen ist, glauben eher, daß er das Ergebnis einer rechnerischen Extrapolation ist, wurde doch bei der Berechnung der Verformungsleistung die Gültigkeit der Formel von de Waele-Ostwald bis zu kleinsten Schubspannungen unterstellt. Auf diese Verhältnisse wird weiter unten noch näher einzugehen sein.

²⁴⁾ W. Scheele u. Mitarbeiter, vgl. Fußnoten 10), 14) u. 21).

III.

Über die Ergebnisse unserer Untersuchungen an Polymerisaten wurde vielfach im Schrifttum berichtet²⁵⁾, so daß hier lediglich eine Zusammenfassung wiedergegeben werden möge und nur einige besonders interessierende Resultate ausführlicher diskutiert seien:

1. Bei nicht-Newtonschen Polymerisaten im Lösungsmittelfreien Zustand ist die Aktivierungsenergie der Verformung vom Polymerisationsgrad abhängig. Der Zusammenhang kann durch ein Potenzgesetz beschrieben werden; $\ln K_w$ (und damit auch Q_w) ist eine lineare fallende Funktion von $\ln [\eta]$.

P. J. Flory²⁶⁾ hat am Beispiel geschmolzener Polyester gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient der Viskosität (activation energy of flow) bei Newtonschen Körpern offenbar vom Polymerisationsgrad unabhängig ist, und daraus muß man wohl folgern, daß die beim Fließprozeß platzwechselnden Kettenmolekülsegmente immer die gleiche Größe haben, gleichgültig wie lang die Ketten sind. Wir finden nun, daß sich die Größe der platzwechselnden Strukturkomplexe bei Polymerisaten in ihrem nicht-Newtonschen Gebiet mit dem Polymerisationsgrad ändert, und zwar nimmt sie mit steigender Kettenlänge ab.

P. J. Flory hat bei seinen Untersuchungen an Polyestern die Viskosität mit dem Molekulargewicht in Zusammenhang gebracht. Entsprechend wird auch eine Beziehung zwischen Verformungsleistung und Polymerisationsgrad (Molekulargewicht) auffindbar sein. Die exakte Prüfung dieser Frage hat u. E. das Vorliegen völlig sauberer, wiederholt umgefällter Präparate zur Voraussetzung. Arbeiten hierüber werden von uns in Angriff genommen.

2. Die Aktivierungsenergie der Verformung ist vergleichsweise umso geringer, je kleiner die intermolekularen Kräfte sind.

Polyisobutylen z. B. hat als polymerer Kohlenwasserstoff auffallend geringe Aktivierungsenergien. Auch hier zeigt sich, daß die Aktivierungsenergie mit dem Polymerisationsgrad abnimmt. Polymerhomologe Reihen können in diesem Falle jedoch nicht

untersucht werden, weil die höheren Glieder kein stationäres Fließen mehr ergeben.

Polymerisate, deren Kettenmoleküle durch starre und sperrige Seitengruppen in ihrer Beweglichkeit behindert sind, haben vergleichsweise hohe Werte der Aktivierungsenergie der Verformung.

Polystyrol z. B. ist solch ein Körper. Von allen bisher untersuchten Polymerisaten hatte Polystyrol die weitaus größte Aktivierungsenergie der Verformung.

3. Weichmacher (=hochsiedende Lösungsmittel) rufen ($T = \text{const.}$) eine Depression der Verformungsleistung hervor.

Unsere Untersuchungen sind noch nicht so weit vorgeschritten, daß die Frage, was mit der Aktivierungsenergie geschieht, wenn steigende Mengen eines Weichmachers einem Polymerisat einverleibt werden, generell beantwortet werden kann. Hat man Polyvinylazetate in Kombination mit Phtalsäureestern, so ist die Aktivierungsenergie der Verformung gegenüber dem reinen Polymerisat kaum geändert. Besondere Verhältnisse wurden beim Polystyrol, ebenfalls in Mischung mit einem Phtalsäureester, vorgefunden. Die Aktivierungsenergie der Verformung nimmt zunächst mit dem Zusatz an Weichmacher ab, um schließlich aber konstant zu werden. Der kritische Zusatz an Weichmacher, bei dessen Überschreitung die Aktivierungsenergie konstant bleibt, läßt sich leicht ermitteln. Man kann daraus folgern, daß der Weichmacher die Entfernung der Kettenglieder voneinander vergrößert und damit auch die Behinderung ihrer Beweglichkeit durch die Benzolringe aufhebt. Es ist verständlich, daß dieser Vorgang eine Änderung der Aktivierungsenergie mit sich bringen muß. Wir nehmen an, daß oberhalb der kritischen Konzentration an Weichmacher die Kettenmoleküle praktisch ihre volle Beweglichkeit gewonnen haben.

4. Der Exponent n nimmt mit dem Polymerisationsgrad ($T = \text{const.}$) zu. Er hängt — wieschon im Abschnitt I erwähnt — mit der Hochelastizität zusammen, die bekanntlich mit steigendem Polymerisationsgrad immer ausgeprägter wird.

5. Die Aktivierungsenergie der Verformung ist bei Polymerisaten eine Funktion der oberen Begrenzung des Integrals (II) und damit von der Fließgeschwindigkeit abhängig. Diese Abhängigkeit, die

²⁵⁾ W. Scheele u. Mitarbeiter, loc. cit., sowie W. Scheele, N. Ellerbroek u. I. Friedrich, Kolloid-Z. 114, 73 (1949).

²⁶⁾ P. J. Flory, loc. cit., Fußnote 1)

durch ein Exponentialgesetz dargestellt werden kann, ist bei den niederpolymeren Gliedern stärker ausgeprägt als bei den höherpolymeren. Newtonsche Körper zeigen sie nicht²⁷⁾.

Man könnte der Auffassung sein, daß die Definierung der Verformungsleistung wegen der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Integrationsgrenze nicht glücklich ist. Doch muß man bedenken, daß der funktionelle Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Geschwindigkeitsgefälle für nicht-Newtonsche Körper offensichtlich charakteristisch ist und daher die Sache eher umgekehrt ist, die Beziehung hier nämlich besonders leicht demonstriert wird. D. R. Morey²⁸⁾, der sich unter Heranziehen auch unserer experimentellen Ergebnisse mit dieser Frage beschäftigt, schreibt: "It is interesting that some calculations of this volume have shown it to decrease rather rapidly with increasing stress." Unter "volume" versteht er das Volumen der platzwechselnden Strukturkomplexe, also offenbar das "volume of flow unit". Da nun "increasing of stress" gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Geschwindigkeitsgefälles und einer Abnahme der Anzahl sekundärer Bindungen in der "flow unit" ist, muß auch die Aktivierungsenergie der Verformung abnehmen. Das aber zeigen unsere Untersuchungen.

Der unter 5. zusammengefaßte Sachverhalt ist an und für sich einleuchtend; denn man kann sich vorstellen, daß die platzwechselnden Struktureinheiten, die, gemessen an der auffallend hohen Aktivierungsenergie, jedenfalls bei niederen Fließgeschwindigkeiten von beträchtlicher Größe sind, mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle abgebaut werden.

Die Tabelle 1 enthält einiges Zahlenmaterial, das unseren eigenen Untersuchungen an polymerhomologen, freilich polymeruneinheitlichen Vinylazetaten entnommen ist und das Gesagte illustriert. Aufgeführt sind die Aktivierungsenergien der Verformung Q_W in Cal sowie die Anzahl der in den platzwechselnden Strukturkomplexen im Durchschnitt vorhandenen sekundären Bindungen q , wobei für die Gruppe $—O—CO—CH_2CH_3—$ der Wert 3,2 Cal angenommen wurde.

Es ist klar, daß die Aktivierungsenergie der Verformung mit der oberen Begrenzung des Integrals (II) nicht unbeschränkt wachsen oder abnehmen kann; sie muß sowohl bei kleinen als auch bei sehr hohen Fließgeschwindigkeiten einmal konstant werden. Da aber — wie wir gesehen haben — bei Unabhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Fließgeschwindigkeit (vgl. Fußnote ²⁷⁾) Newtonsches Fließen vorliegen wird, folgen wir:

Tabelle 1*)

	$v = 1$		$v = 10^{-1}$		$v = 10^{-2}$		$v = 10^{-3}$		$v = 10^{-4}$		$v = 10^{-5}$	
	Q_W	q	Q_W	q	Q_W	q	Q_W	q	Q_W	q	Q_W	q
B 5	31,7	10	34,9	11	40,8	13	45,2	14	49,4	15	57,2	18
B 17	25,2	8	29,3	9	33,9	11	38,8	12	43,6	12	49,5	15
B 60	25,8	8	28,9	9	31,9	10	35,7	11	39,6	12	45,6	14
B 100	19,9	6	23,0	7	26,8	8	30,0	9	32,8	10	37,6	12
B 1000	13,9	4	17,3	5	19,0	6	24,0	8	27,2	9	32,3	10
U 10	8,95	3	10,1	3	11,5	3	15,9	5	17,7	6	20,2	6
U 30	6,35	2	8,55	3	10,9	3	12,9	4	15,7	5	17,9	6
U 50	4,17	1	5,95	2	9,55	3	14,1	4	17,5	5	17,9	6
U 100	6,15	2	9,75	3	10,5	3	10,9	3	12,9	4	14,7	5

Polymerisationsgrad nimmt zu

²⁷⁾ Das wurde von uns (noch unveröffentlicht) an α -Cyansorbinsäurepolyestern gezeigt, die Newtonsches Fließen zeigen. Wie auch bei ihnen die obere Grenze des Integrals (II) bei der Berechnung der Verformungsleistung gewählt werden mag, die Temperaturfunktionen der Verformungsleistung sind Parallelen.

²⁸⁾ D. R. Morey, J. Phys. and Coll. Chem. 53, 569 (1949).

*) Bei den q -Werten handelt es sich um abgerundete Zahlen. Im übrigen liegt der Wert der tabellarischen Übersicht in der Vermittlung eines Überblickes.

6. Die Fließkurven Lösungsmittel-freier Polymerisate im nicht-Newton'schen Gebiet müssen sowohl im Bereich äußerst kleiner als auch extrem hoher Fließgeschwindigkeiten Geraden sein. Die Polymerisate verhalten sich dort wie Newton'sche Körper.

IV.

Es möge nun kurz zusammengefaßt werden, was wir auf Grund unserer eigenen Erfahrungen und nach bereits vorliegenden Kenntnissen über Fließvorgänge allgemein aussagen können:

A. Jeder Newton'sche Fließprozeß ist irreversibel; nicht-Newton'sche Deformationsprozesse sind dagegen ganz oder teilweise reversibel.

B. Stoffe, die sich — wie fast alle niedermolekulare Materie — durch nur einen Zusammenhaltsmechanismus mit einer einzigen Relaxationszeit bzw. einer engen Relaxationszeitenverteilung charakterisieren lassen, werden unter allen Umständen Newton'sches Fließen zeigen.

C. Körper, die — wie fast alle Hochpolymeren — durch mehrere Zusammenhaltsmechanismen mit je einer Relaxationszeitenverteilung charakterisiert werden müssen, zeigen Newton'sches Fließen nur unter entsprechend gewählten Bedingungen, z. B.

a) bei sehr kleinen Schubspannungen, d. h. bei geringen Fließ- oder Deformationsgeschwindigkeiten, weil unter diesen Bedingungen den einzelnen Bewegungsvorgängen genügend Zeit gegeben ist, das „strukturelle Gleichgewicht“ herzustellen, oder

b) bei relativ hohen Temperaturen, wo die Relaxationszeiten der einzelnen Zusammenhaltsmechanismen endlich so klein geworden sind, daß alle Bewegungsvorgänge das neue „strukturelle Gleichgewicht“ erreichen können.

D. Bei mittleren Schubspannungen und mittleren Temperaturen sind die reinen Polymerisate nicht-Newton'sche Körper. Die Verschiedenheit der Relaxationszeiten der einzelnen Zusammenhaltsmechanismen macht sich dann bemerkbar, sie werden nacheinander von der Größenordnung der Versuchsdauer, erreichen sie und werden größer oder kleiner als sie, je nachdem die Temperatur sinkt oder steigt (vgl. W. Scheele u. Th. Timm, Kolloid-Z. 116, 131 (1950)).

Diskussionsbemerkungen

Diskussionsleiter: A. Smekal (Graz)

Mit 6 Abbildungen

A. Smekal (Graz). Wir danken Herrn Scheele sehr für seine Ausführungen. Jeder Fortschritt des Verständnisses für das Verhalten nicht-Newton'scher Flüssigkeiten ist besonders begrüßenswert. Dazu liefern die vorgetragenen Ergebnisse weitere Unterlagen, von denen mir der Hinweis auf die Zusammenhänge mit dem Einfrierbereich besonders aussichtsreich und wertvoll erscheint. Weniger befriedigend erscheint die formelmäßige Zusammenfassung der Meßresultate. Der Potenzausdruck sollte nicht als „Gesetz“ bezeichnet werden, da er eine Interpolationsformel darstellt, wie ja auch der ungesicherte Verlauf der Fließgeschwindigkeit bei sehr kleinen und bei sehr großen Schubspannungen erkennen läßt.

W. Meskat (Dormagen). Aus den Betrachtungen des Vortragenden geht hervor, daß das Höppler-Konsistometer bei den gesamten Messungen verwendet wurde. Leider erzeugt dieser Apparat kein definiertes Geschwindigkeitsgefälle, und da nun diese untersuchten Stoffe im allgemeinen ein nicht-Newton'sches Verhalten zeigen, die meßbaren Größen also vom Geschwindigkeitsgefälle abhängen, so lassen die Messungen nach meiner Auffassung keine exakte Bestimmung physikalischer Größen zu.

W. Scheele (Hannover). Gewiß, im Höppler-Konsistometer ist das Geschwindigkeitsgefälle nicht definiert. Das hat aber auf die Ergebnisse der Untersuchungen keinen Einfluß, d. h., wir würden bei Ausführung unserer Messungen mit einem Apparat, der die Berechnung von Geschwindigkeitsgefälle und Schubspannung gestattet, zwar nicht die gleichen Zahlenwerte, wohl aber die nämlichen Phänomene finden. Auf sie kommt es vor allen Dingen an.

W. Meskat (Dormagen). Dem Gedanken, daß der innere Zustand des Mediums von der beim Fließen ständig dissipierten Energie abhängig ist, ist grundsätzlich zuzustimmen. In diesem Fall müßte man jedoch das Produkt eines zusammengehörigen Wertepaares $\tau \cdot v$ und nicht das Kurvenintegral $\int v \cdot d\tau$ als Maß der Leistung einführen.

A. Smekal (Graz). Das Integral anzuschreiben und sein Verhalten zu diskutieren, erscheint mir zulässig, auch wenn es keinem wirklichen Vorgang zugeordnet ist; jedoch dürfte die Wahl einer für verschiedene Stoffe etwa korrespondenzmäßig vergleichbaren oberen Grenze nicht auf rein formale Weise entschieden werden können.

W. Scheele (Hannover). Wegen der nicht linearen Abhängigkeit der stationären Fließgeschwindigkeit von der Schubspannung ist das Integral über τdv zu bilden, wenn man die Verformungsleistung nach der hier gewählten Definition berechnen will. (Nachträglich hinzugefügt: Zur Anfrage des Herrn Smekal über die Integrationsgrenze, s. Anhang).

J. Pawlowski (Dormagen). Wir können uns der Ansicht des Vortragenden nicht anschließen, daß das Potenzgesetz dem physikalischen Sachverhalt

bei Fließvorgängen entspricht. U.E. stellen solche Gesetze lediglich eine mathematische Approximation dar. Aus diesem Grunde darf die in der Formel $v = K \cdot \tau^n$ enthaltene Größe K schon aus Dimensionsgründen nicht als Viskositätsmaß angesehen werden, zumal ihre Dimension je nach dem Betrag von n verschieden ist. Da andererseits bei einigen Arbeiten die Tendenz festgestellt werden kann, den Größen K und n den physikalischen Vorrang zu geben, möchten wir darauf hinweisen, daß dem Begriff der Zähigkeit, also in diesem Falle der Größe $\eta_1 = (K \cdot \tau^{n-1})^{-1}$ nicht allein aufgrund der Newtonschen Definition eine physikalische Bedeutung zukommt, sondern diese Größe auch als Faktor zwischen dem Volumenintegral des Quadrates der Deformationsgeschwindigkeit und der dissipierten Reibungswärme in dem

bekannten Ausdruck $Q = \eta_1 \int_0^D v^2 dv$ auftritt. Es bedeuten:

- D — Deformationsgeschwindigkeit
- dv — Volumenelement
- Q — Reibungswärme.

Es wäre somit u. E. fehl am Platze, auf den Begriff der Zähigkeit bei den nicht-Newtonschen Medien zu verzichten — ein Standpunkt übrigens, den auch Scott Blair in seinem letzten Buch vertritt.

W. Scheele (Hannover). Beim momentanen Stand der Dinge sehe ich in dem von uns beschrittenen Wege durchaus eine Möglichkeit, nicht-Newtonsche Vorgänge zu beschreiben. Durch die Definition der Viskosität im Falle nicht-Newtonscher Systeme, wie sie Herr Pawlowski vorschlägt, erhält man wieder eine Potenzformel, und damit treten die hier diskutierten Schwierigkeiten, denen man bei der Auswertung von Potenzfunktionen immer begegnet, u. E. von neuem auf. Aus diesem Grunde sind wir schließlich zu der von uns definierten Verformungsleistung gekommen. Sie erfaßt jeweils den gesamten Kurvenverlauf. Im übrigen ist die Konstante K in der Interpolationsformel von uns noch nie im Zusammenhang mit einer Viskosität behandelt worden. Das, was Herr Pawlowski bemängelt, gab ja den Anstoß zu unseren Arbeiten.

J. Pawlowski (Dormagen). Weiter sei noch bemerkt, daß das Potenzgesetz sowohl für geringe als auch für sehr große Deformationsgeschwindigkeiten unbrauchbar ist, da im 1. Fall eine unendlich große Anfangsviskosität und im 2. Fall eine gegen Null konvergierende Endviskosität herauskommt, die jeweils physikalisch fragwürdig bzw. unzulässig ist.

W. Scheele (Hannover). Über den Verlauf der Fließkurven bei sehr kleinen und sehr großen Schubspannungen läßt sich experimentell nur schwierig Aufschluß erhalten. Auch Houwink hat bei Polymerisaten keine linearen Teile der Fließkurven gefunden. (Nachträglich hinzugefügt): Wie im Vortragsmanuskript ausgeführt, muß man aber annehmen, daß sowohl bei sehr kleinen als auch bei sehr hohen Schubspannungen die Fließkurven Geraden sind. Ein anfänglich bei kleinsten Schubspannungen auftretender linearer Kurventeil ist jedoch auf die „Verformungsleistung“ praktisch nicht von Einfluß. Wenn man den gesamten Verlauf der Fließkurve messen könnte, wenn man

dann auch angeben könnte, bei welchem v im Bereich kleinster Schubspannungen die Abweichungen vom Newtonschen Fließen auftreten und bei welchem v bei hohen Schubspannungen von neuem Newtonsches Fließen auftritt, bestünde auch die Möglichkeit, das Integral über τdv jeweils über den gesamten nicht-Newtonschen Bereich zu erstrecken. Wahrscheinlich aber würde dieses Integral ebenso wie n mit der Temperatur durch ein Maximum gehen.

A. Smekal (Graz). Zur Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit des Potenzexponenten durch eine Exponentialformel mit Aktivierungsenergie sei bemerkt, daß die Messungen naturgemäß einen ziemlich schmalen Temperaturbereich umfassen, wo eine derartige Formel erfahrungsgemäß stets als Interpolationsformel brauchbar ist. Wie wenig die aus einer solchen Formel entnommene „Aktivierungsenergie“ für die zugrundeliegenden Fließvorgänge besagt, möge aus der Analyse der Temperaturabhängigkeit eines Newtonschen Fließvorganges entnommen werden, die ich 1939 auszuführen Gelegenheit hatte. Damals handelte es sich um die Viskositäts- und Nachwirkungs-Eigenschaften in der Umgebung des Einfrierbereiches von Silikatgläsern, worüber Messungen von Nelson W. Taylor und Mitarbeitern veröffentlicht waren. Die empirische Viskositäts-Temperatur-Kurve ließ sich formal mittels einer einzigen Aktivierungswärme wiedergeben, die Nachwirkungserscheinungen bewiesen jedoch das Bestehen von mindestens zwei selbständigen Relaxationsvorgängen. Nachdem deren Temperaturabhängigkeiten ermittelt waren, zeigte sich, daß die zugehörigen beiden Viskositätsanteile, jeder für sich, eine exponentielle Temperaturabhängigkeit mit besonderer Aktivierungsenergie besaßen. Der Temperaturgang der Gesamtviskosität mußte demnach durch eine mindestens zweigliedrige Exponentialformel wiedergegeben werden. — Auch bei den Untersuchungen von Herrn Scheele scheint mir von vornherein festzustehen, daß die bisherige Beschränkung auf stationäre Fließvorgänge eine zu geringe Anzahl von Aussagen liefert, und daß eine zusätzliche Erfassung der Nachwirkungserscheinungen dringend erwünscht wäre. Solche Messungen sind am übersichtlichsten an freihängenden Fäden ausführbar, womit auch alle bereits berührten apparativen Schwierigkeiten fortfallen würden.

F. H. Müller (Marburg) (mit 1 Abb.). Meines Erachtens würden die ganzen Schwierigkeiten umgangen, wenn man die Versuche durch Einführung einer komplexen Viskosität darzustellen versuchen würde. Es käme dann auch deutlich die Beziehung zu den Experimenten über die elastische Dispersion heraus, die außerordentlich eng sein muß, da ja die Einführung eines komplexen E-Moduls oder einer komplexen Viskosität ganz adäquate Beschreibungen sind.

Wenn die Punkte in der Darstellung τ, v so gewählt sind, daß sie jeweils den stationären Zuständen entsprechen, dann scheint mir in gewissem Umfang auch der analoge Verlauf der Fließkurven τ, v mit Spannungs-Dehnungsdiagrammen, die immerhin vorhandene Ähnlichkeit im Habitus, verständlich (Abb. 1). Beim Experimentieren muß man natürlich einmal mit einer Geschwindigkeit „null“ anfangen. Hierbei wird sich eine Ausrichtung einstellen. Diese wird schließlich einem gewissen

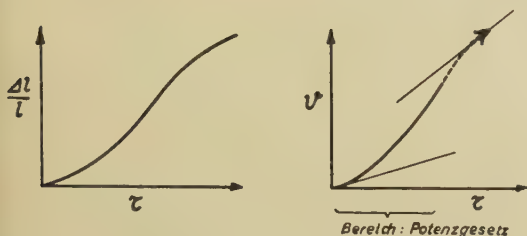


Abb. 1. Vergleiche zwischen Dehnungs-Spannungsdiagramm (links) und dem Fließdiagramm von Scheele (rechts)

Gleichgewicht im Verhältnis zur dann stationären Endgeschwindigkeit zustreben, und erst dieser Wert interessiert.

W. Scheele (Hannover). Daran, daß in der Temperaturfunktion des Exponenten n ein Maximum auftritt, das mit dem Einfrierbereich zusammenfällt, glauben wir erkennen zu sollen, daß die de Waele-Ostwaldsche Potenzformel doch wohl mehr bedeutet, als man zunächst annehmen möchte.

E. Jenckel (Aachen). 1. Bei der Bestimmung der Viskosität aus einer Fließkurve muß man warten, bis die zunächst große Fließgeschwindigkeit auf einen konstanten kleineren Wert abgefallen ist oder mit anderen Worten bis die elastische Nachwirkung abgeklungen ist¹⁾. Diese Bedingung ist offensichtlich in den Versuchen von Herrn Scheele (siehe vorletzte Bemerkung) ausreichend beachtet worden. Andernfalls würde das Maximum von n in der Umgebung der Einfrier Temperatur bedeuten, daß hier, wie bekannt, die elastische Nachwirkung in meßbaren, nicht zu großen und nicht zu kleinen Zeiten abklingt.

2. Die Bestimmung von n läuft ja letzten Endes auf die Bestimmung der Fließgeschwindigkeit als Funktion der Spannung hinaus. Hierzu sollte man eigentlich ein Meßverfahren mit einachsigen Spannungszustand wählen, z. B. das Fließen von Fäden, während im Plastometer üblicher Ausführung ein inhomogener Spannungszustand herrscht. Das Maximum von n würde dann wahrscheinlich noch schärfer hervortreten.

Die Dinge erinnern an Philippoffs Versuche zur Strukturviskosität von Lösungen: Nur bei mittlerer Fließgeschwindigkeit tritt Strukturviskosität, d. h. $n > 1$ auf, bei kleineren und größeren Geschwindigkeiten aber nicht. Nun wird die „mittlere“ strukturviskositätsbedingende Fließgeschwindigkeit vermutlich mit der Temperatur ebenso stark zu nehmen wie die reziproke Relaxationszeit. Die experimentell bequem zugänglichen Fließgeschwindigkeiten sind nur in der Umgebung der Einfrier-temperatur „mittlere“ Fließgeschwindigkeiten, bei höherer Temperatur sind sie kleinere und bei tieferer Temperatur sind sie größere Fließgeschwindigkeiten. Daher möchte ich meinen, daß die von Herrn Scheele beobachtete Kurve für n mit der Temperatur eigentlich eine Kurve für n mit der Fließgeschwindigkeit ist.

F. H. Müller (Marburg) (mit 2 Abb.). In der Tat fiel mir diese zuletzt von Herrn Jenckel erwähnte, wohl auch physikalisch sinnvolle Ähnlichkeit auch schon auf: Nimmt man die

Scheeleschen Kurven im doppellogarithmischen Maßsystem und beachtet, daß bei kleinen und bei sehr hohen Spannungen nach seiner Angabe durchaus geradlinige Äste bei direkt aufgetragenen Werten vorhanden sein können, und vergleicht man damit die nach Philippoff zu erwartenden (allerdings für Temperaturvariation als Parameter noch nicht, sondern nur für Konzentrationsabhängigkeit gemessenen) doppellogarithmischen Kurven, so könnten die Scheeleschen Messungen durchaus Ausschnitte aus solchen S-Kurvenscharen darstellen (s. Abb.).

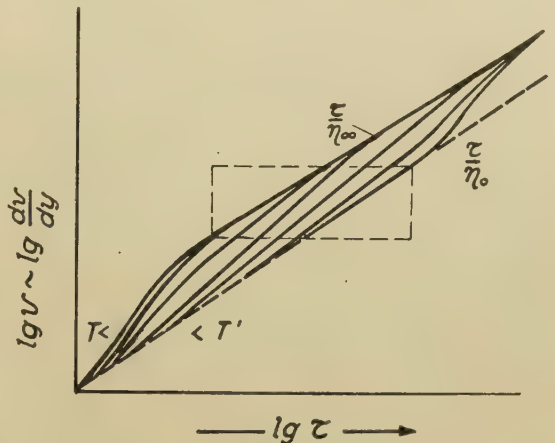


Abb. 2. Fließkurven nach Philippoff
[Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942) S. 215]

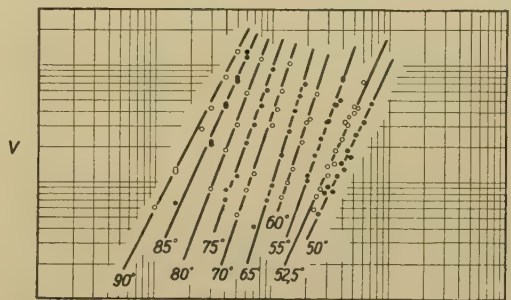


Abb. 3. Fließkurven nach Scheele (Koll.-Z. 115, 114 (1949), Abb. 3

W. Brenschede (Leverkusen). Kann man aus den Versuchen eine Aussage über eine diskrete Relaxationszeit gewinnen oder sollte man nicht besser von vornherein mit einem Spektrum von Zusammenhaltsmechanismen rechnen?

Es sei noch auf eine neuere Arbeit hingewiesen²⁾, in der an geschmolzenem Polystyrol aus der Verdickung des aus einer Kapillare frei ausfließenden Strahles ein E-Modul berechnet wird. Dabei wird allerdings auf die Größe der zugehörigen Relaxationszeit keine Rücksicht genommen.

W. Scheele (Hannover). Wir glauben, einen Zusammenhang zwischen dem Exponenten n und der Relaxationszeit annehmen zu sollen. Wir möchten aber meinen, daß n , da dimensionslos, ein Verhältnis ausdrückt.

¹⁾ Holzmüller, W. u. E. Jenckel, Z. phys. Chem. A 186, 359 (1940).

²⁾ Spencer u. Dillon, J. Coll. Sci. 3, 163 (1948); 4, 241 (1949).

W. Meskat (Dormagen). Zum Vorschlag von Herrn Jenckel möchte ich bemerken: Das Ziehen von Fäden und damit die Herstellung eines definierten einachsigen Spannungszustandes in die Messungen einzuführen, ist zu begrüßen.

Leider haben unsere Versuche im Rahmen der Bestimmung des Fadenziehvermögens von Kunstseidespinnlösung zu großen experimentellen Schwierigkeiten geführt, weil die Deformationsgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle spielt und die Bestimmung der Deformationsgeschwindigkeit von Punkt zu Punkt im Faden sehr schwierig ist. Außerdem ist die Temperaturkonstanthaltung ein besonderes Problem.

K. Hess (Rubi/Allgäu). Das Höppler-Viskosimeter ist für absolute Messungen ungeeignet, worauf Philippoff wiederholt hingewiesen hat. Dasselbe gilt, wie Herr Meskat bereits bemerkte, für das analog gebaute Höppler-Konsistometer. Wenn auch die gemessenen Werte befriedigend reproduzierbar und gegebenenfalls für Vergleichszwecke brauchbar sein können, so sind die rheologischen Verhältnisse doch so unübersichtlich, daß sich grundlagenmäßige Folgerungen verbieten sollten. Wir haben daher zur Untersuchung von plastischen Massen dieses Konsistometer durch Verwendung eines Zylinders statt der Kugel abgeändert, wodurch nunmehr die laminare Strömungsform gewährleistet ist (zusammen mit den Herren Kießkalt und Winterberg). Vielleicht bietet dies auch für die Untersuchungen des Herrn Vortragenden Vorteile.

Bei der Interpretation der Fließkurven von Hochpolymeren in festem Zustand bzw. geschmolzenem oder halbgeschmolzenem Zustand erscheint es doch wohl gegeben, auf diese Systeme die zuerst von Maxwell gegebene Charakterisierung für plastisch-elastische Körper anzuwenden: bei konstanter Spannung fließt der Körper mit der Zähigkeit η mit konstanter Geschwindigkeit, wobei er nach Beendigung der Anlaufvorgänge von einer Flüssigkeit nicht zu unterscheiden ist. Bei kurzzeitiger Belastung verhält er sich dagegen wie ein fester Körper mit dem Elastizitätsmodul γ . Bei konstanter Deformation relaxiert er, d. h. die erteilte Spannung vermindert sich exponentiell mit der Zeit nach Maßgabe der Zeitkonstanten $\tau = \eta/\gamma$.

Bei Schwingungsbeanspruchung zeigt der plastisch-elastische Körper veränderliche Werte der Zähigkeit und der Elastizität, wobei ebenfalls die Zeitkonstante maßgebend ist. In den meisten Fällen wird nur die erste Beanspruchungsart, das stationäre Fließen, benutzt, für die die Fließgesetze der Flüssigkeiten anwendbar sind. Daß aber diese scheinbar normalen Flüssigkeiten alle anderen Eigenschaften des Maxwell-schen Modellkörpers unter geeigneten Versuchsbedingungen zeigen, hat Philippoff 1934 in meinem Dahlemer Laboratorium durch Frequenzmessungen bei Schwingungsbeanspruchung bewiesen [Phys. Z. 35, 900 (1934)]. Ich möchte annehmen, daß die vom Herrn Vortragenden untersuchten Systeme besonders dankbare Objekte für die dynamische Methode³⁾ wären. Es dürfte sich dann zeigen, ob und wieweit diese Systeme dem Maxwell'schen Körper zugeordnet und als solcher behandelt werden können.

³⁾ sie ist in letzter Zeit in USA weiter verfolgt worden, z. B. Th. L. Smith, J. D. Terry u. F. W. Schremp, J. Applied Phys. 19, 464 (1948); A. W. Nolle, J. Polymer. Sci. 5, 1 (1950).

Im übrigen darf ich noch darauf hinweisen, daß es bei den langjährigen Untersuchungen mit Herrn Philippoff für zweckmäßig befunden wurde, für strukturviskose Systeme zwei Grenzwerte der Zähigkeit zu unterscheiden: η_0 bei sehr kleiner Schubspannung, bei der Newton'sches Verhalten vorliegt und η_∞ , d. i. der Grenzwert bei sehr hoher Schubspannung. η_0 ist also die größte bei kleinen Schubspannungen auftretende Anfangszähigkeit, η_∞ die kleinste bei sehr hoher Schubspannung gemessene Zähigkeit. Die den gesamten Meßbereich umfassende Fließkurve, die im allgemeinen S-förmige Gestalt hat, wird in ihrer Lage durch den Elastizitätsmodul bestimmt. In dem Übergangsgebiet zwischen η_0 und η_∞ nicht mehr von einer Zähigkeit sprechen zu wollen, halte ich nach dieser ganzen Sachlage für verfehlt.

W. Scheele (Hannover). Man könnte daran denken, auch in unserem Falle hinsichtlich der Schaffung einer laminaren Strömungsform so zu verfahren; wir haben im übrigen Verhandlungen angebahnt, die die Konstruktion eines neuen Plastometers zum Ziele haben. Es ist schon von anderen Forschern, besonders aber von R. Houwink, darauf hingewiesen worden, daß der Exponent umso größer ist, je ausgeprägter die Hochelastizität ist. Wir haben daher auch gemeint, in Anlehnung an W. Kuhn annehmen zu müssen, daß grundsätzlich zwei Zusammenhaltsmechanismen mit naturgemäß unterschiedlichen Relaxationszeiten (besser gesagt: die Spektren von zwei relaxierenden Zusammenhaltsmechanismen) den Gang des Exponenten n mit der Temperatur bestimmen. Bei den Polyvinylazetaten ist das Maximum von n noch recht spitz. Seine Beschaffenheit wird aber von Fall zu Fall verschieden sein, und man müßte meinen, daß es bei kautschukartigen Polymerisaten sehr breit sein wird.

O. Fuchs (Frankfurt/M.). Die von dem Vortragenden untersuchten Polyvinylazetate sind nicht polymereinheitlich. Man sollte anstreben, fraktionierte Produkte zu untersuchen, da die Aktivierungsenergie vom Polymerisationsgrad abhängen wird.

W. Scheele (Hannover). Wir sprachen bereits über diese Frage. Die Untersuchung polymereinheitlicher Fraktionen wäre freilich von Interesse. Dies ist experimentell aber schwer zu verwirklichen.

J. B. Donnet (Strasbourg). Il me semble qu'il faut être très prudent dans l'emploi de l'expression viscosité qui a une signification physique claire et qui me semble être employée parfois de façon abusive.

H. Kuhn (Basel). Die beobachteten Abweichungen vom Newton'schen Verhalten werden vom Referenten darauf zurückgeführt, daß die „makro-Brown'sche“ Bewegung einfriert, während die „mikro-Brown'sche“ Bewegung erhalten bleibt. Sofern sich die Untersuchungen auf einen wirklich stationären Fließprozeß beziehen, kann diese Deutung nicht ganz zutreffend sein, deshalb, weil bei streng eingefrorener makro-Brown'scher Bewegung ein stationäres Fließen nicht mehr möglich ist.

Die für den stationären Fließvorgang maßgebende Viskosität ist nach W. Kuhn⁴⁾ gegeben durch die Beziehung

⁴⁾ Kuhn, W., Z. Phys. Chem. B 42, 1 (1939).

$$\eta = \sum_i G_{i0} \lambda_i$$

wobei G_{i0} den i -ten Teiltorsionsmodul darstellt und λ_i die zugehörige Relaxationszeit bedeutet. Aus dieser Beziehung folgt, daß unter der Annahme, daß die einzelnen Teiltorsionsmoduln und ihre Relaxationszeiten von der angelegten Schubspannung unabhängig seien, auch die Viskosität von der Schubspannung unabhängig ist (Newton'sches Fließen). Die beobachtete Abweichung vom Newton'schen Fließen deutet also auf die interessante und nicht selbstverständliche Tatsache hin, daß die G_{i0} - und λ_i -Werte zum Teil von der angelegten Schubspannung abhängig sein müssen.

Es ist denkbar, daß der gefundene Abfall der Viskosität mit zunehmender Schubspannung z. T. darauf beruhen könnte, daß die Lebensdauer von Zusammenhaltsmechanismen eine Abnahme erfährt, wenn die Zugkraft, die dem Zusammenhaltsmechanismus entgegenwirkt, zunimmt. Die beobachteten Abweichungen vom Newton'schen Verhalten dürften z. T. auch auf Folgendem beruhen: Bei hohen Schubspannungen und infolgedessen relativ großen Fließgeschwindigkeiten sind die Fadenmoleküle mehrheitlich parallel zueinander orientiert, so daß die Ketten leicht übereinandergleiten können, die Viskosität daher relativ klein ist. Demgegenüber wird bei kleinen Fließgeschwindigkeiten die durch den Fließvorgang eintretende Orientierung der Fäden durch die gleichzeitig vorhandene Brownsche Bewegung stärker gestört. Die Molekülketten bleiben ineinander verflochten und können bei einer Scherungsdeformation nicht übereinander gleiten, was dazu führen muß, daß die in Erscheinung tretende Viskosität relativ groß sein wird.

Die Tatsache, daß die gefundene Anomalie im Erweichungsgebiet ihr Maximum besitzt, und daß bei tiefen und hohen Temperaturen Newton'sches Fließen eintritt, dürfte dann folgendermaßen zu deuten sein: Bei hohen Temperaturen ist die desorientierende Wirkung der Brownschen Bewegung so groß, daß auch bei den höchsten im Experiment verwendeten Fließgeschwindigkeiten keine wesentliche Orientierung der Fäden eintritt, so daß kein bemerkenswerter Viskositätsabfall mit wachsender Fließgeschwindigkeit zu erwarten ist (Newton'sches Fließen); bei tiefen Temperaturen werden die Moleküle im gesamten experimentell zugänglichen Geschwindigkeitsintervall gut orientiert sein; auch in diesem Fall findet also keine Änderung des Orientierungsgrades und damit der Viskosität mit zunehmender Fließgeschwindigkeit statt. In einem Zwischengebiet wird sich dagegen der Orientierungsgrad mit wachsender Fließgeschwindigkeit wesentlich ändern; in diesem Gebiet werden wir also die betrachtete Abweichung vom Newton'schen Verhalten vorfinden.

F. H. Müller (Marburg). (Nachträglich) (mit 1 Abb.). Man sollte in dieser oder ähnlicher Richtung eine Behandlung des Problems versuchen, sozusagen die Vorstellung der Strömungs-DB und Strukturviskosität für freie gelöste statistisch geknäulte Fadenmoleküle auf reine Stoffe ausdehnen. Man würde zu einem dynamischen Modell gelangen, das sich durch Anwendung einer Art Reaktionskinetik auf Bildung und Lösung der physikalischen Haftstellen weiter behandeln lassen muß.

Die Haftpunkte in einem solchen nichtvernetzten hochpolymeren System haben eine gewisse Lebens-

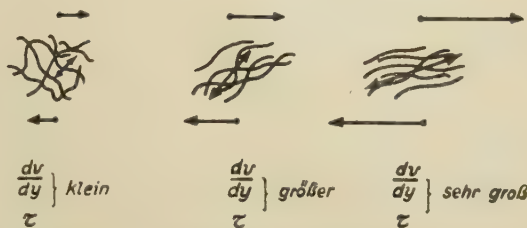


Abb. 4 Wattlebauschstruktur im kleinen, mittleren und grossen Geschwindigkeitsgefälle. Man beachte Entknäuelung und Drehung in die Fließrichtung

dauer. (Abgesehen davon kann auch ihre Zahl, und wird in den meisten Fällen variieren. Sehen wir einmal davon ab). Somit wird eine mehr oder weniger gute Ausrichtung des Maschennetzes mit veränderlicher Schergeschwindigkeit stattfinden. Bei kleiner Schergeschwindigkeit ist die sich im Gleichgewicht einstellende Maschenverformung gering, bei großer stärker (Abb.). Bei kleinem Schergefälle ist Zeit genug, um die Scherspannungen laufend abzubauen. Man muß sozusagen mit einem Gleichgewicht zwischen der Brownschen Bewegung, der mittleren Lebenszeit der Haftpunkte und der Schergeschwindigkeit rechnen. Dimensionsmäßig muß ein Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit des Maschennetzes Φ und dem Geschwindigkeitsgefälle existieren. Vielleicht kann man den Ex-

ponenten n mit $\Phi \frac{dv}{dy}$ gleichsetzen. (Man erhält so aus Messungen von Herrn Scheele [Kolloid-Z. 115, 113 (1949)] für Polyvinylazetat bei $50^\circ \Phi \sim 50^h$). Eine solche Betrachtungsweise böte vor allem auch eine Möglichkeit, den von Herrn Scheele aufgestellten, aber hier wohl nicht nochmals erwähnten und zunächst sonderbaren Zusammenhang zum Polymerisationsgrad zu verstehen.

Anm.: Anfänglich liegt die Anisotropie der Verformung der Maschen unter 45° , bei großen $\frac{dv}{dy}$ schwenkt sie ein ganz wie bei der Strömungs-DB (s. W. Kuhn, Helv. Chim. Acta 1944). Also sollte man DB-Parallelversuche durchführen.

R. Hosemann (Treysa). (Nachträglich). Gewiß ist die de Waale-Ostwaldsche Formel (I) zunächst eine empirisch aufgestellte Interpolationsformel der im stationären Gleichgewicht befindlichen Fließvorgänge, deren Konstante K für $n \neq 1$ eine physikalisch sinnlose Dimension hat. Für die Kenngröße n gibt es m. E. aber eine physikalische Deutung. Schreibt man (I) zunächst in der dimensionslosen Form

$$v/v_0 = (\tau/\tau_0)^n, \quad (Ia)$$

so bedeutet also rein phänomenologisch v_0 die stationäre Fließgeschwindigkeit bei der Schubspannung τ_0 . Bildet man nun in Analogie zur Theorie des Stromdurchganges durch elektrische Halbleiter den „Schubspannungsbeiwert“ β der Geschwindigkeit v , so gilt einfach

$$\beta = \frac{dv}{d\tau} \cdot \frac{1}{v} = \frac{n}{\tau} \text{ (cm}^2 \text{ kg}^{-1} \text{)}, \quad (100)$$

wobei n also nach den Scheeleschen Messungen innerhalb eines weiten Schubspannungsbereiches eine allein von der Temperatur abhängige Konstante ist. Also gilt:

$$n = \beta \cdot \tau. \quad (101)$$

Für das als „Verformungsleistung“ angesprochene Integral ergibt sich die Identität

$$W = \int_0^{v_e} \tau(v) dv = n \int_0^{\tau_e} v(\tau) d\tau, \quad (102)$$

wobei v_e und τ_e also die stationären Endwerte sind. Aus (1a) und (102) errechnet man leicht die Relation

$$W = \frac{\tau_e \cdot v_e}{1 + 1/\beta_e \tau_e}, \quad (103)$$

wobei β_e der Schubspannungsbeiwert bei der stationären Fließgeschwindigkeit v_e ist. Für Newtonsches Fließen entsteht hieraus ($\beta \cdot \tau = 1$) die bekannte Form

$$W = \tau_e v_e \cdot 1/2, \quad (104)$$

Die Gleichungen (101) und (103) stellen schon recht inhaltsreiche physikalische Aussagen dar, wenigleich man sich vielleicht im Augenblick nur schwer ein Bild darüber machen kann, welche Rolle hierbei der Schubspannungsbeiwert β spielt.

H. H. Pfeiffer (Bremen). Ich halte es für zweckmäßig, die strukturviskosen Substanzen nach W. Philippoff [Viskosität der Kolloide 113f. (Dresden und Leipzig 1942)] einzuteilen in Gruppen, die auch in Beziehungen zu Untersuchungen über die Strömungsformen stehen, nämlich:

a) nicht-Newtonsche Flüssigkeiten mit definierter Anfangsviskosität η_0 , meist ohne Alterung, mit Unabhängigkeit von mechanischer und thermischer Vorgeschichte und mit Konzentrationsabhängigkeit der Materialkonstanten;

b) plastische Körper und Sole mit Aggregatbildung ohne definierte Anfangsviskosität, aber mit Fließgrenze Φ , deren Wert neben dem Neigungswinkel μ der Fließkurve im Grunde zur Beschreibung des Fließverhaltens genügt (oft von der mechanischen und thermischen Vorgeschichte unabhängig);

c) zerstörte Gallerten mit Fließgrenze Φ und starker Abhängigkeit von mechanischer und thermischer Vorgeschichte.

A. S m e k a l (Graz) (Schlußbemerkung). Eine der in der Diskussion am stärksten empfundenen Schwierigkeiten scheint die von Herrn Scheele gewählte Bezeichnung „Verformungsleistung“ für das Integral der stationären Fließgeschwindigkeitskurve über die Schubspannungen gebildet zu haben. Daher sei nochmals hervorgehoben, daß die Benennung als Dimensionsbezeichnung einwandfrei ist. Andererseits darf nicht verkannt werden, daß die Physiker unter einer Verformungsleistung stets die mit einem wirklichen Verformungsvorgang verknüpfte Leistung zu verstehen gewohnt sind und erwarten mögen, daß solche Leistungsgrößen auch einfachere molekularkinetische Bedeutungen haben. Beschränkt man sich mit Scheele auf stationäre Fließvorgänge, so entspricht die zugehörige physikalische Verformungsleistung mit Meskat einfach dem Produkt von Schubspannung mal Fließgeschwindigkeit und hat gegenüber dem Scheele'schen Integral den Vorzug, ohne Benutzung der fragwürdigen Interpolationsformel oder des ungesicherten Anfangsverlaufes der empirischen „Fließkurve“ angebar zu sein. Daher könnte z. B. die Temperaturveränderlichkeit der stationären physikalischen Verformungsleistung nicht-Newton-

scher Fließvorgänge für jeden Schubspannungswert den Meßergebnissen fast unmittelbar entnommen und mit entsprechenden Daten für Newtonsches Fließen verglichen werden. In beiden Fällen dürfte es für ein tieferes Verständnis der Erscheinungen unerlässlich sein, die Messungen an stationären Fließvorgängen durch solche an Nachwirkungs- oder Anlauferscheinungen zu vervollständigen.

W. Scheele, (Hannover) (nachträglich eingesandt). Es ist erst nach der Tagung klar geworden, daß gewisse Mißverständnisse die Diskussion beeinträchtigten. Es sei daher nochmals festgestellt:

1. Die bei unseren Untersuchungen gemessenen Fließgeschwindigkeiten sind die stationären, d. h. nach Ablauf eines mehr oder weniger ausgeprägten Anlaufvorganges weiterhin über die gesamte Versuchsdauer konstanten Fließgeschwindigkeiten. Die von uns behandelten Fließkurven sind daher auch als Gleichgewichtskurven anzusehen. Eine anders geartete Betrachtungsweise der Fließvorgänge hätte jedenfalls im Rahmen unserer Untersuchungen keinerlei Sinn. Anlaufvorgänge sind also bei unseren Untersuchungen nicht zu erörtern, womit freilich ihre Bedeutung nicht unterschätzt werden soll.

2. Nach dieser Klarstellung ist es einleuchtend, daß man mit dem Integral über τdv arbeiten kann. Es hat die Dimension einer Leistung. Wir haben es daher „Verformungsleistung“ genannt. Damit ist natürlich nicht die Leistung gemeint, die bei einem Verformungsvorgang insgesamt aufzuwenden ist, um eine bestimmte Verformung zu erzielen. Ein solches Vorgehen müßte freilich erheblich kritisiert werden, würden doch auf diese Weise unter keinen Umständen vergleichbare Verhältnisse geschaffen. Eine andere Frage ist es allerdings, ob man das Integral über τdv nicht anders benennen soll, um in Zukunft Irrtümer zu vermeiden.

3. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß im Gleichgewichtszustand zu jeder vorgelegten Schubspannung nur eine, nämlich die konstante (stationäre) Fließgeschwindigkeit gemessen wird, sieht man auch ein, daß immer übereinstimmende Zustände der untersuchten Materie verglichen werden, gleichgültig, wie man auch immer die obere Begrenzung des Integrals jeweils festlegen mag. Der übereinstimmende Zustand ist eben der stationäre Fließvorgang. Würden bei unseren Untersuchungen keine vergleichbaren Zustände betrachtet, dann würde das auch für den Vergleich bei ein und derselben Schubspannung gemessener „scheinbarer“ Viskositäten zutreffen und zwar aus dem gleichen Grunde. Was aber auch immer gegen die Benutzung „scheinbarer“ Viskositäten bei rheologischen Betrachtungen vorgebracht worden ist, gegen einen Vergleich dieser bei ein und derselben Schubspannung gemessenen Größen hat sich noch nie eine Stimme erhoben.

4. Daß die de Waele-Ostwaldsche Formel die experimentellen Werte weitestgehend wiederzugeben gestattet, ist allein von uns an etwa 70 verschiedenen nicht-Newtonschen Systemen bestätigt worden, und andere Experimentatoren haben entsprechende Erfahrungen gemacht. Ich sollte daher meinen, daß man diese Formel auch bei der Berechnung der „Verformungsleistung“ heranziehen kann. Wie man hierüber aber auch denken

mag: Die Betrachtung und Untersuchung des Integrals über τdv wird letztlich von der Substitution der Schubspannung mit Hilfe der Interpolationsformel nicht berührt. Wollte man indessen die der de Waele-Ostwaldschen Formel gehorchenden Systeme durch eine der Viskosität Newtonscher Systeme entsprechende Größe charakterisieren, würde man auf einige grundsätzliche Schwierigkeiten stoßen. Man müßte sich u. a. fragen, wie eine solche „Viskosität“ definiert werden soll; dabei würde man — wie immer man sich auch entscheidet — wieder auf eine Potenzformel stoßen. Es ist u. E. ein Vorteil der Definierung der Verformungsleistung als dem Integral über τdv , daß man der Schwierigkeiten, die bei Heranziehen der de Waele-Ostwaldschen Formel in der Dimensionsbetrachtung entstehen, entoben wird.

5. Zur Frage der verwendeten Apparatur ist folgendes zu sagen: Im Höppler-Konsistometer ist das Geschwindigkeitsgefälle nicht definiert. Die Komplikationen, die infolgedessen bei der Behandlung nicht-Newtonscher Systeme auftreten können, sind bekannt. W. Philippoff schreibt, daß das Höppler-Konsistometer zurzeit wohl das bestausgerüstete Plastometer ist, wenn auch Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle so ohne weiteres nicht berechnet werden können, und daß alle Erfahrungen, die mit diesem Apparat gesammelt werden, von Bedeutung sind. Ich möchte meinen, daß ein so umfangreiches Versuchsmaterial wie das unsrige noch nicht bekannt gegeben wurde.

Es ist aber klar, daß die Verwendung von Plastometern mit definiertem Geschwindigkeitsgefälle angestrebt werden muß; doch sind wir uns auch der Schwierigkeiten bewußt, die solchen Bemühungen dann im Wege stehen, wenn es sich um die Untersuchung hochkonsistenter Materialien handelt. So wertvoll daher auch die Anregung von Herrn Hess ist, mit Kapillaren zu arbeiten, so schwierig ist aber auch unseres Erachtens die experimentelle Durchführung bei Polymerisaten. Wir haben es ja nicht mit Lösungen oder Pasten zu tun. Angesichts der außerordentlichen Bedeutung, die jeglichen rheologischen Untersuchungen zukommt, wäre es eine dankbare Aufgabe der Physik, sich mit der Entwicklung definierter Plastometer zu beschäftigen. Wir sind aber der Meinung, daß — solange das nicht der Fall ist — man auch mit Apparaten wie dem Höppler-Konsistometer wertvolle Erkenntnisse erzielen kann, wenn man dabei auch auf die Ermittlung absoluter Größen vorerst noch verzichten muß und man die erhaltenen Ergebnisse daher auch nicht auf andere Dimensionen umrechnen kann. Uns kommt es wesentlich auf die Erkennung stofflicher Zusammenhänge und rheologischer Phänomene an; und die von uns aufgefundenen Zusammenhänge bei Hochpolymeren könnten kaum gefunden worden sein, falls grundsätzliche Fehler vorlägen.

6. Im übrigen haben wir selber angesichts der Schwierigkeiten, denen man bei der Behandlung nicht-Newtonscher Fließprozesse begegnet, besonderen Wert darauf gelegt, einen Einblick in die physikalisch-chemische Bedeutung der in der de Waele-Ostwaldschen Formel auftretenden Konstanten zu gewinnen. Das bisherige diesbezügliche experimentelle Material in Zusammenhang mit der z. Zt. bestehenden Auffassung von dem mechanischen Verhalten Hochpolymerer legt es nahe, den Exponenten mit den Relaxationszeiten der Zusammenhaltsmechanismen der untersuchten

Stoffe in Beziehung zu setzen. Diese Annahme wird z. B. dadurch gestützt, daß n im Einfrierbereich ein Maximum zeigt. Es mag in diesem Zusammenhang ferner interessieren, daß die Konstante n von der benutzten Meßeinrichtung des Höppler-Konsistometers offensichtlich unabhängig ist. Sowohl bei Verwendung des Kugelstabes, als auch beim Arbeiten mit Flächenstab und Meßnäpfchen erhält man bei doppeltlogarithmischer Darstellung der Fließkurven gegeneinander verschobene Geraden gleicher Neigung (gleiches n). Danach ist der Exponent n in der de Waele-Ostwaldschen Formel unabhängig von den beiden grundsätzlich voneinander abweichenden geometrischen Verhältnissen der Meßvorrichtungen. Die Konstante K in der de Waele-Ostwaldschen Formel hängt allerdings deutlich von den Apparatedimensionen ab. Dieses gibt sich im vorliegenden Fall in einer Parallelverschiebung der beiden Fließgeraden zu erkennen.

Der Ansicht der Herrn F. H. Müller und E. Jenckel, wonach unsere Fließkurven von Lösungsmittelfreien Polymerisaten den nämlichen Habitus haben wie die von W. Philippoff an Lösungen von Polymerisaten gemessenen, stimme ich grundsätzlich zu (Vgl. auch hier die Fußnote 7 im Vortrag!).

A. Smekal (Graz). (Nachträglich) (mit 2 Abb.). Wenn die „Fließkurven“ der nicht-Newton-Schmelzen oder gewisser Gruppen von ihnen, eine Art „Korrespondenzgesetz“ befolgen sollten, das ihre wechselseitige Umrechnung ermöglicht, liegt es auf der Hand, daß übereinstimmende Fließgeschwindigkeiten im allgemeinen nicht korrespondenzmäßig vergleichbar wären: —

Die Untersuchungen von Herrn Scheele betreffen namentlich Fließvorgänge von Stoffen oberhalb ihrer Einfriertemperaturen. Nachdem die Tagung vorwiegend dem festen Zustand Hochpolymerer gewidmet ist, mögen hier noch Bemerkungen über analoge Vorgänge unterhalb des Erstar-

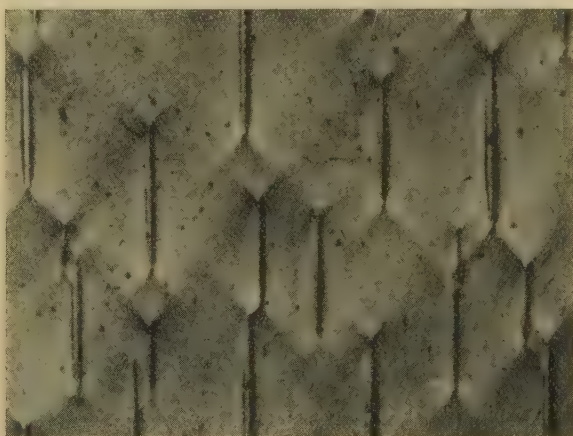


Abb. 5. Fließveränderungen der ursprünglich ebenen Formoberfläche eines Vierkantstabes aus Plexiglas, der einer 24-stündigen Biegebeanspruchung von etwa 80 Proz. seiner Zerreißspannung ausgesetzt und dann entlastet worden war. Entstehung grabenartiger Eintiefungen senkrecht zur Richtung der maximalen Biege-Zugschpannung, ausgehend von Kerbstellen, die teilweise als Fremdstoffteilchen sichtbar sind; Aufwölbungen der Oberfläche besonders an den Enden und Rändern der Grabenbildungen. — Auflicht-Hellfeld. Abbildungsmaßstab 680:1 Panphot-Leitz (D. Wapler, 1945)

rungsbereiches Platz finden. Während das Fließen zäher Flüssigkeiten grundsätzlich als alleinige Folge der Wärmebewegung verständlich werden dürfte, gibt es im festen Zustande mindestens zwei davon grundsätzlich abweichende Verformungsmechanismen:

1. Die viskos-plastische Dehnung fester Hochpolymerer erfolgt bei normalen Probenabmessungen unter dem Einfluß beträchtlich geringerer mechanischer Beanspruchungen als jener, die eine unmittelbare Überwindung der chemischen Bindekräfte ermöglichen würden. Die nähere Untersuchung zeigt, daß hier örtliche Spannungssteigerung durch sogenannte „Kerbwirkung“ und Wärmebewegung zusammenwirken. Die grundsätzliche Beteiligung von Kerbeffekten bedingt eine gewisse Inhomogenität der Stoffverschiebungen, die schon öfters beschrieben und abgebildet wurde. Abb. 5 gibt dafür ein besonders drastisches Beispiel an Plexiglas (D. Wapler, 1945).

2. Erfolgt der Deformationsvorgang innerhalb genügend kleiner Raumteile (z. B. Durchmesser-Größenordnung 1 Mikron), etwa durch Ritzen mittels der winzigen Rauigkeiten genügend schwach belasteter harter Festkörper, dann sind die wirksamen mechanischen Beanspruchungen von der gleichen



Abb. 6 Bruchfreie Ritzbahn auf einer Formoberfläche von Plexiglas M 279, gezogen mittels eines Schreibdiamanten, der mit 8 Gramm belastet war. Stoffverdrängung durch die feinen Rauigkeiten des Diamantsplitters aus den hell erscheinenden Eintiefungen zu seitlichen, dunkel erscheinenden wallartigen Anhäufungen. Mikroaufnahme bei positivem Phasenkontrast. Abbildungsmaßstab 920:1 Lumipan-Zeiss (W. Klemm, 1945)

Größenordnung wie die Stärke der chemischen Bindekräfte, welche anscheinend ohne wesentliche Mitwirkung der Wärmebewegung unmittelbar überwunden werden (W. Klemm und A. Smekal 1941; Smekal, 1942). Die zugehörigen Stoffverschiebungen zeigen keinerlei Ungleichförmigkeit. Ein ebenfalls an Plexiglas erhaltenes Beispiel für dieses kerbwirkungsfreie „ultrafeste“ Stoffverhalten zeigt Abb. 6 (W. Klemm, 1945).

W. Scheele (Hannover). (Nachträglich). Zu der abschließenden Diskussionsbemerkung von Herrn A. Smekal, die uns leider recht verspätet erreicht, können wir aus technischen Gründen nicht mehr in vollem Umfange Stellung nehmen. Wir möchten doch aber zum Ausdruck bringen, daß wir den Vorschlag, das Produkt aus Fließgeschwin-

digkeit v und Schubspannung τ betrachten zu sollen, keinesfalls anerkennen können. Bei den hier zur Diskussion stehenden Fragen verbietet sich u. E. seine Anwendung aus folgenden Gründen: Es ist zu beachten, daß zwischen dem Produkt $\tau \cdot v$ und dem Integral über τdv , die beide die Dimension einer Leistung besitzen, bezüglich des Vorganges, dessen Leistung sie charakterisieren, doch grundlegende Unterschiede bestehen. Das Produkt $\tau \cdot v$ gibt diejenige Leistung an, die resultiert, wenn sich ein Körper unter der Einwirkung einer konstanten Scherkraft τ um den Betrag der sich einstellenden Fließgeschwindigkeit v pro sec verformt. Die sich aus dem Integral τdv ergebende Leistung wird dagegen nicht aus einer konstanten Schubspannung und der zugehörigen Fließgeschwindigkeit gebildet, sondern aus infinitesimal kleinen Produkten τdv . Das Integral τdv ist numerisch gleich dem arithmetischen Mittel aus der Summe aller Produkte $\tau \cdot v$, wobei das Integral um den Faktor $n/n+1$ kleiner ist als das Produkt $\tau \cdot v$, wenn v die obere Integrationsgrenze und τ die zugehörige Schubspannung ist. Die Verformungsleistung $\tau \cdot v$ ist wiederum — wie auch die Viskosität — nur bei Newtonschen Körpern eindeutig, weil es in dem aus der Ordinate v und der Abszisse τ gebildeten Rechteck nur eine Diagonale, die Newtonsche Fließkurve, gibt. Bei nicht-Newtonschen Körpern aber gibt es unendlich viele nicht lineare Fließkurven, die durch den Punkt mit den Koordinaten τ und v verlaufen können. Bei gegebener oberer Begrenzung gibt es aber nur ein Integral, das den Wert $n/n+1 \tau \cdot v$ hat. Die Verwendung des Produktes $\tau \cdot v$ in der Rheologie nicht-Newtonscher Systeme ist ja nichts anderes als das, was man in der angloamerikanischen Literatur als „Einpunktmethode“ bezeichnet. Das ist ja aber gerade das, was man vermeiden möchte und weswegen wir auch den Begriff „Viskosität“ bei nicht-Newtonschen Stoffen, als nicht eindeutig ansehen.

G. W. Scott Blair (Reading/England). Wenn ich zu den Zitaten aus den Arbeiten des Herrn Professor Reiner und des verstorbenen Dr. H. Green Stellung nehme, möchte ich vor allem sagen, daß es keinesfalls nötig ist, eine Gleichung $v = k \tau^n$, v = Fließgefälle, τ = Schubspannung, k , n Konstante (1) zu verwerfen, einfach weil sie, durch entsprechende Auswahl der Exponenten ihrer Parameter, den jeweiligen experimentellen angepaßt werden kann. Tatsache ist, daß solche Gleichungen induktiv anstatt deduktiv aufgestellt werden, jedoch auch das ist kein Grund, sie als nutzlos zu erklären.

Ich bin mit Reiner im Einverständnis, daß es ebenso viele „Gesetze“ als Exponenten n gibt. Gleichung I drückt in dieser Hinsicht kein Gesetz, sondern eine Gruppe von Gesetzen charakteristischer Art aus. Wollen wir nun das Verhalten gewisser Stoffe mittels derartiger Gleichungen im obigen Sinne vergleichen, dann müssen wir sowohl den Faktor der „Eigenschaft“ k als auch den Faktor n berücksichtigen, wobei uns n zeigt, wo der Stoff entlang einer imaginären Linie seinen Platz hat, deren Extreme jene postulierten Prototypen des Verhaltens sind, für die $n = 0$ und $n = 1$. (Diese Linie mag weiter extrapoliert werden, um auch Werte $n > 1$ einzuschließen).

Ich habe dies in meinem Buch⁵⁾ gründlichst besprochen, und Analogien hierzu finden sich sowohl

⁵⁾ Scott Blair, G. W., A Survey of General and Applied Rheology, 2. Aufl. (London 1949).

in Bezug auf den Parachor⁶⁾, als auch in der Theorie der Halb-Leiter.

Gleichung I ist selbstverständlich ein Spezialfall der Nuttingschen Gleichung⁷⁾, welche auch folgendermaßen geschrieben werden mag:

$$\sigma = \psi^{-1} \tau^\beta t^\alpha, \quad (1)$$

wobei σ Verzerrung, ψ ein Parameter analog zu k in der Arbeit von Scheele und Timm, und α und β Exponenten sind. Differentiation der Gleichung (1) nach Zeit für $\alpha = 1$ ergibt:

$$\frac{d\sigma}{dt} = v = \beta \tau^{\beta-1}. \quad (2)$$

Dies ist mit Gleichung I identisch für $\beta = k$ und $\beta - 1 = n$. Wenn wir aber (1) nach der Relaxation bei konstanter Verzerrung differenzieren, dann erhalten wir:

$$\frac{1}{\tau} \cdot \frac{d\tau}{dt} = -\frac{\alpha}{\beta} t. \quad (3)$$

Das Maxwell'sche Relaxationsgesetz ist nur für einige wenige dieser nicht-Newton'schen Systeme gültig. Die Relaxationszeit ist ebensowenig eine Konstante als Viskosität. Jedoch haben Scott Blair und Veinoglou⁸⁾ gezeigt, daß sich Gleichung (3) in sehr vielen Fällen bewährt. (Siehe auch Scott Blair, Veinoglou und Caffin.⁹⁾)

Aus diesem Grunde wäre es schade zu versuchen, n mit den Maxwell'schen Relaxationszeiten in Übereinstimmung zu bringen, da diese für ein Modell bestimmt sind, welches aus einer Substanz von Newton'scher Viskosität besteht, in Serie geschaltet mit einer Hookeschen Feder.

Die Leistungsgleichung $w = \int_0^x \tau dv$ (II) erinnert etwas an die von mir 1943 vorgeschlagene Wir-

⁶⁾ Scott Blair, G. W., J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2950 (1949).

⁷⁾ Nutting, P. G., Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **21**, 1162 (1921).

⁸⁾ Scott Blair, G. W. u. B. C. Veinoglou, Nature **153**, 165 (1944).

⁹⁾ Scott Blair, G. W., B. C. Veinoglou u. J. E. Caffyn, Proc. Roy. Soc. **189A**, 69 (1947).

¹⁰⁾ Scott Blair, G. W., Nature **152**, 412 (1943).

kungsgleichung¹⁰⁾, in welcher ich einen Parameter ζ einführe, so daß:

$$\frac{1}{\zeta} = \int_0^{\tau_{\max}} \int_0^{t_{\max}} \sigma d\tau \cdot dt. \quad (4)$$

Wenn wir nun in Gleichung (1) substituieren, erhalten wir:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\zeta} &= \psi^{-1} \cdot \frac{1}{\beta+1} \cdot \frac{1}{\alpha+1} \cdot \tau_{\max}^{\beta+1} \cdot t_{\max}^{\alpha+1} \\ \text{oder } \log \zeta &= \log(\beta+1) + \log(\alpha+1) - \log \tau_{\max} \\ &\quad - \log t_{\max} - \log \sigma_{\max}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

welches das Volumen des festen Körpers, Dehnung, Verzerrung und Zeit zwischen dem Nullpunkt und willkürlich gewählten Maximalwerten von Verzerrung und Zeit ergibt. (Praktisch habe ich $\tau_{\max} = 10^6 \text{ dyn/cm}^2$, $t_{\max} = 100 \text{ sek}$ angenommen).

Abschließend möchte ich sagen, daß n ohne Bedenken auf T bezogen werden kann, wenn wir die Guzmansche Gleichung als auf induktivem Wege abgeleitet betrachten. Dieselbe Gleichung kann aber, zum mindesten als eine Annäherung, auch deduktiv von den Flüssigkeitstheorien abgeleitet werden. Im letzteren Falle wird es schwierig sein, einen Zusammenhang mit der auf induktivem Wege abgeleiteten Gleichung I zu rechtfertigen.

W. Scheele (Hannover) (Nachträglich). Mit den voranstehenden Bemerkungen des Herrn G. W. Scott Blair erklären wir uns völlig einverstanden. Insbesondere teilen wir seine Auffassung über die Anwendbarkeit der de Waale-Ostwald'schen Formel. Was nun die Ausführungen des Herrn G. W. Scott Blair über das Maxwell'sche Relaxationsgesetz in Verbindung mit dem Exponenten n in der Interpolationsformel anlangt, so glauben wir, auch immer nur zum Ausdruck gebracht zu haben, daß n in funktionellem Zusammenhang mit den Relaxationszeiten steht. Im übrigen vermerken wir ganz besonders, daß auch G. W. Scott Blair eine der unsrigen ähnliche Leistungsgleichung in der Rheologie benutzt.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Elastische Dispersion und kinetische Zustandsgleichung

Von F. Horst Müller

Mit 22 Abbildungen

(Eingegangen am 17. April 1950)

Das mechanische Verhalten der Hochpolymeren ist von einer derartigen Vielfalt in den Erscheinungsformen, daß die Betrachtung unter einem zusammenfassenden Gesichtspunkt offensichtlich bisher nicht möglich war. Die Entwicklung der letzten Jahre jedoch scheint den Versuch einer solchen zusammenfassenden Betrachtung zu gestatten, wenn man nicht die Forderung stellt, daß sich schon jetzt jede Einzelheit einordnen läßt.

In der Mechanik der Materie unterscheidet der Physiker die Zustände fest und flüssig (Gase interessieren hier nicht). Ein fester Körper gibt einer verformenden Kraft bis zu einer der Größe der Kraft entsprechenden neuen Gleichgewichtslage nach und geht bei Wegfall der Kraft in die alte Gestalt zurück. Eine flüssige Substanz besitzt keine eigene Gestalt, sondern paßt sich jeweils dem Gefäß und den auf sie wirkenden (auch noch so kleinen) Kräften an. Immer-

hin wird bei jeder Verformung (Fließen) etwas Energie in Wärme umgesetzt.

Der feste Zustand ist also charakterisiert durch die elastischen Moduln, der flüssige durch die Viskosität¹⁾.

Hochpolymere lassen sich jedoch in dieses einfache Schema oft nicht einordnen. Sie zeigen Zwischenzustände. Man findet z. B. das kautschukelastische, das hochelastische und plastische Verhalten.

Kautschuke (Elastomere) zeigen bei kleinen Deformationskräften schon ungewöhnlich hohe Verformungen. (Niedrige E-Moduln!). Sie haben jedoch immerhin die Eigenschaft der Gestaltsbeständigkeit. Der Physiker ist trotzdem im Zweifel, ob er diese Substanzen als feste Körper bezeichnen soll oder nicht.

Bei hochelastischen Substanzen ist meist die Formtreue nicht mehr vollständig vorhanden (Plastomere)²⁾. Die Rückkehr in den ungefähr alten Zustand erfolgt oft nur langsam.

Rein plastische Körper gestatten wiederum eine beliebige Formänderung, wenn die verformenden Kräfte gegebenenfalls eine gewisse Höhe überschreiten (Fließgrenze!) und/oder genügend lange Zeit einwirken.

Diese Aufteilung kann viel weiter ins einzelne getrieben werden, ohne daß es z. B. gelingt, z. B. den Begriff Plastizität in so einfacher Weise als Materialkonstante zu definieren, wie es bei der Viskositätskonstante und den Elastizitätsmoduln der Fall ist. Es sind m. a. Worten alle diese Zustandsdefinitionen nicht völlig scharf zu fassen³⁾.

Daher scheint es aussichtslos, von dieser Seite aus zu einem allgemeinen Überblick zu kommen.

Die normale Physik interessiert sich gewöhnlich nur für die zwei idealen Grenzfälle: für den idealen Festkörper (gegeben durch kristalline Substanzen) und für die ideale Flüssigkeit. Gerade diese beiden Grenzbegriffe spielen aber im Bereich der Hoch-

polymeren eine untergeordnete Rolle. Man muß also entweder das verallgemeinerte Fließverhalten ins Auge fassen⁴⁾ oder sich für das elastisch-plastische Verhalten näher interessieren⁵⁾. Das Fließverhalten war Thema des voranstehenden Referates, wir werden stärker die elastische Verformung in den Vordergrund stellen.

Ehe wir zum eigentlichen Thema kommen, seien kurz noch einige Faktoren zusammengestellt, die wir als bekannt voraussetzen wollen.

1. Beim ideal elastischen Körper gilt für den Zusammenhang zwischen Spannung und Verformung

$$\sigma = E \cdot \frac{\Delta l}{l} \quad (1)$$

im allgemeinen

$$\sigma_{ik} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{21} & \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{32} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix} \delta_{ik} \quad (1a)$$

Die Proportionalitätskonstanten sind die elastischen Moduln, die für das betreffende Material gelten. Ist E z. B. unabhängig von der Größe der Verformung (und evtl. von weiteren Parametern, z. B. Zeit) so stellt Gl. (1) das Hookesche Gesetz der idealen Elastizität dar. Meist existieren Abweichungen. Bei den kristallinen Substanzen bleiben diese aber bis zu erheblichen Spannungen in engen Grenzen⁶⁾.

Die gewöhnliche Vorstellung für das Zustandekommen der elastischen Rückstellkraft ist hierbei die, daß die Bausteine (Moleküle, Atome, Ionen) bei einer Verformung zusammengedrückt oder auseinandergezogen werden und nun die zwischen ihnen wirkenden Kräfte die alten Gleichgewichtslagen, gegeben durch Potentialverlauf und Temperatur, wiederherzustellen bestrebt sind. Diese Vorstellung ist für einen Teil des Elastizitätsmoduls richtig und im Falle der Kristalle für fast den gesamten Elastizitätsmodul.

Neben diesem energetischen Anteil existiert jedoch stets, selbst im Falle eines Kristalles, ein zweiter von der Entropie herrührender Beitrag. Wir wissen seit Meyer, Mark, Wöhlisch, W. Kuhn,

1) Definition von E aus der Gleichung $\sigma = E \frac{\Delta l}{l}$
Definition der Viskositätskonstante aus der Gleichung: $\sigma = \eta \frac{dv}{dy}$

2) Elastomere und Plastomere, je nachdem Gestaltstreue auch bei langsamer Rückkehr in den ursprünglichen Zustand oder Verbleiben einer irreversiblen Verformung bei teilweiser elastischer Rückfederung.

3) Versuche zu einer Fassung des Begriffes Plastizität, s. H. Umstätter, Koll.-Z. 107, 81 (1944); Strukturmechanik (Dresden 1948) S. 42.

4) Hierzu z. B. Scott Blair, Surway of General and Applied Rheology (London 1949); M. Reiner, Theoretical Rheology (Amsterdam 1949) u. a.

5) Hierzu R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938); Alfrey Turner, Jr. Mechanical Behavior of High Polymers (New York 1948) u. a.

6) Abweichungen im wesentlichen erst bei Auftreten von Gleitungen.

um einige Namen der Beteiligten zu erwähnen, daß die elastische Rückstellkraft des idealen Kautschuks sogar ganz allein von diesem Entropieanteil herrührt^{6a)}.

Kautschuk zeigt einen negativen Wärmeausdehnungskoeffizienten und damit zwangsläufig zusammenhängend eine Erwärmung beim Dehnen. Durch das Strecken wird die Zahl der möglichen Konstellationen des Fadenmolekülnetzes erniedrigt und demgemäß die Entropie verkleinert. Damit sind die Verhältnisse denen beim Gas ähnlich. Die Entropie strebt danach, wieder zu steigen, und verursacht die Rückstellkraft (bei Gas die Ausdehnung). Kristalle haben meist in allen Richtungen einen positiven Ausdehnungskoeffizienten und kühlen sich demgemäß beim Strecken ab. Die Zahl der unterscheidbaren Konfigurationen wird größer (die Kristallsymmetrie wird niedriger). Auch bei kristallinen Substanzen vergrößert der Entropieeffekt den Betrag der reinen energetischen Elastizität etwas.

Diese rein thermodynamischen Beziehungen müssen ganz allgemein erfüllt sein.

Die Theorie der Konstellationsisomeren der Fadenmoleküle und molekularen Netze soll hier im einzelnen nicht behandelt, sondern als geläufig und anerkannt⁷⁾ vorausgesetzt werden.

Für uns bleibt hier als Wichtigstes die Feststellung, daß in jeder elastischen Rückstellkraft ein energetischer und ein Entropieanteil vorhanden ist.

2. Noch etwas Zweites muß den Überlegungen vorangestellt werden. Es handelt sich um den an sich schon sehr lange bekannten, von Maxwell (1867)⁸⁾ erschlossenen Zusammenhang zwischen Elastizität und Viskosität, der aber erst seit etwa einem Jahrzehnt in seiner Bedeutung gewürdigt und in seiner Weiterentwicklung zu grundlegenden Folgerungen⁹⁾ geführt hat. Maxwell stellte die Differentialgleichung auf

$$\frac{d\sigma}{dt} = G \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\sigma}{\tau} \quad (2)$$

^{6a)} Eine der neuesten Darstellungen des Gebietes (mit Lit. Angaben) i. L. R. G. Treloar, *Physics of Rubber Elasticity* (Oxford 1949).

⁷⁾ In bezug auf die geknäuelten Zustände der Fadenmoleküle, besonders in Lösung, ist die Meinung besonders in Deutschland fast bis heute noch geteilt. Es ist aber heute die grundsätzliche Gültigkeit Kuhnscher Theorie sichergestellt, man kann wohl über die Änderungen und Abhängigkeiten des Knäuelungsgrades von sterischen Hindernissen und Solvation reden, aber prinzipiell ist ein Fadenmolekül mit drehbaren Valenzen nicht starr.

⁸⁾ J. C. Maxwell, *Philos. Mag.* (IV) 35, 134 (1867).

⁹⁾ W. Kuhn, *Z. physik. Chemie* (B) 42, 1 dazu A. Smekal, *Z. Physik. Chem.* (B) 44, 286 (1939).

In ihr steckt die Annahme, daß jede elastische Spannung σ gemäß einer e -Funktion mit einer charakteristischen Zeitkonstante τ_0 abklingt. (γ = Torsionswinkel, G = Torsionsmodul). Aus der Lösung dieser Differentialgleichung für

$$\frac{d\sigma}{dt} = 0 \text{ folgt die Identität } \eta = G \cdot \tau_0', \quad (3)$$

d. h. ein solcher fester Körper mit Relaxation benimmt sich wie eine Flüssigkeit mit der Viskosität η , wenn er passend langsam verformt wird.

Das Wesentliche hierbei ist, daß in diese Vorstellung die Zeit eingeht, d. h., das mechanische Verhalten einer Substanz außer durch die elastischen Kenngrößen noch durch gewisse charakteristische Zeiten, die Relaxationszeiten, charakterisiert wird.

Durch diese Betrachtungsweise wird die Grenze zwischen fest und flüssig völlig verwaschen. Je nach Art der Beanspruchung muß sich jede Substanz wie ein fester Körper oder eine Flüssigkeit verhalten. (Geläufigstes Beispiel: Bitumen, Teer). Ob wir eine Substanz als flüssig oder fest klassifizieren, hängt von der Zeit ab, die wir zu ihrer Untersuchung brauchen. Normalerweise sind die Relaxationszeiten von Substanzen, die wir als ideal fest ansehen, so groß, daß wir auch während der längsten Meßzeiten keine Relaxation mechanisch erzeugter Spannungen feststellen können. Umgekehrt aber liegen die Relaxationszeiten von Substanzen, die uns als ideale Flüssigkeiten erscheinen, bei so kleinen Werten, daß wir von ihrem elastischen Verhalten durch unmittelbare Messung nichts mehr feststellen können. Nur auf dem Umweg eben über die Viskosität ist dieses elastische Verhalten noch spürbar.

Bei den hochpolymeren Substanzen aber liegt nun gerade meist der Fall vor, daß die charakteristischen Zeiten des Materials in die Größenordnung der Beobachtungszeiten kommen. Hierdurch entsteht zu einem wesentlichen Teil das komplexe mechanische Verhalten der Hochpolymeren. Es kommt aber noch hinzu, daß eine Substanz nicht unbedingt durch nur eine einzige Relaxationszeit charakterisiert sein muß, sondern daß bei den Hochpolymeren fast immer eine ganze Reihe von Zusammenhaltmechanismen existieren, die jeder für sich einen gewissen Beitrag zum Elastizitätsmodul E_i geben und eine bestimmte Relaxationszeit τ_i' besitzen¹⁰⁾.

¹⁰⁾ s. Anm. 9).

Kennt man von einem gewissen Material das Relaxationsspektrum und die dazugehörigen Teil-E-Moduln, so ist prinzipiell ihr Verhalten bei einer beliebigen Verformung exakt errechenbar. Es kommt also darauf hinaus, das elastische Relaxationsspektrum der Substanzen zu bestimmen.

Grundsätzlich ist umgekehrt die Ermittlung des Relaxationsspektrums aus jeder Beobachtung des Zusammenhangs zwischen Spannung und Verformung möglich. So muß z. B. der zeitliche Verlauf der Spannung nach einer (in unendlich kurzer Zeit erzeugten) Verformung, bei der diese anschließend konstant gehalten wird, das Relaxationsspektrum eines Materials festzustellen gestatten¹¹⁾.

Besonders einfach aber werden die Verhältnisse, wenn man eine Materialprobe zeitlich sinusförmig mit kleiner Amplitude verformt¹²⁾ und die maximal auftretende

elastische Rückstellkraft z. B. als Funktion der Frequenz bestimmt. (Abb. 1, 2). Für diesen Fall ergibt die Maxwell'sche Differentialgleichung die einfache Lösung

$$\sigma(\omega)_{max} = G_0 \gamma_0 \frac{\omega \tau'}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau'^2}} \quad (4)$$

im Falle eines einzelnen Zusammenhaltsmechanismus.

Für eine Anzahl sich nicht gegenseitig beeinflussender Mechanismen, d. h. bei genügend kleinen Verformungen, erhält man

$$\sigma(\omega)_{max} = \gamma_0 \sum_i G_{0i} \frac{\omega \tau'_i}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_i'^2}} \quad (5)$$

Eine derartige Behandlung des Problems legt aber eine Analogie zu einem seit langem schon weitgehend durchgearbeiteten Gebiet nahe: nämlich zum dielektrischen Verhalten der Materie¹³⁾.

Auch bei den Reaktionen der Materie auf ein periodisches elektrisches Feld, die durch die Dielektrizitätskonstante und den dielektrischen Verlustwinkel gemessen werden, gibt es verschiedene Mechanismen mit einem unterschiedlich hohen Beitrag zur D. K. und verschiedenen Einstellzeiten (Inhomogenität, Dipolanteil, Ultrarotanteil, Elektronenpolarisation). Auch im dielektrischen Fall klingt der zu irgendeinem Mechanismus zugehörige Anteil der elektrischen Polarisation jeweils zeitlich exponentiell mit einer charakteristischen Zeitkonstanten ab¹⁴⁾. Die mathematischen Gesetzmäßigkeiten sind daher in beiden Fällen und sogar in sämtlichen Fällen von Relaxation (z. B. auch bei Gleichgewichtseinstellung von chemischen Reaktionen) dieselben¹⁵⁾.

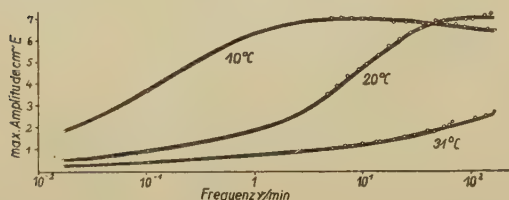


Abb. 1 Maximal auftretende Scherspannung als Funktion der Frequenz. Parameter: Temperatur. Material: Aconal

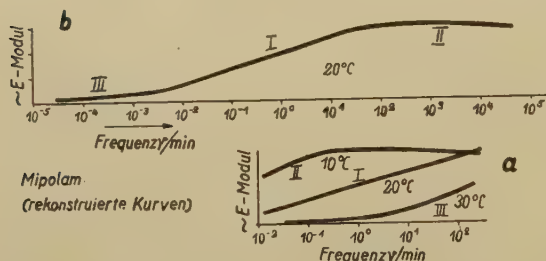


Abb. 2 a) Dasselbe für Mipolam b) Näherungsweise Zusammensetzung der Kurven. Fall einer breiten Verschmierung.

¹¹⁾ Verschiedene Verfahren möglich, hierzu als Beispiele: W. Brenschede, Kolloid-Z. 104, 1 (1943); W. Kuhn, O. Künzle und A. Preißmann, Helv. Chim. Acta 30, 307, 464 (1947); E. Jenckel u. W. Holzmüller, Z. Physik. Chem. (A) 186, 359 (1940); E. Jenckel u. J. Fuehles, J. Makromol. Chem. 1, 203 (1943); A. V. Tobolski u. R. D. Andrews, J. Chem. Phys. 13, 3 (1945); H. S. Sack, Amer. Phys. Soc. 1947 (New York), etc.

¹²⁾ Prinzipieller Vorschlag siehe F. H. Müller, Kolloid-Z. 95, 316 (1941), Forschungsbericht an Reichswirtschaftsamt 1944/45, Kunststoffe 39, 215 (1949); Kolloid-Z. 114, 1 (1949); Zs. El. Chem. 54, 204 (1950), (vorgetragen auf der 47. Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft in Stuttgart am 8. Oktober 1948!). Dort weitere Literatur.

¹³⁾ Nämlich zur dielektrischen Dispersion. Aber auch wie etwa das von Brenschede [Anm. ¹¹⁾] haben ihr elektrisches Analogon: z. B. K. W. Wagner, Ann. Phys. (4), 40, 817 (1913); Elektrotechn. Zs. 34, 1279 (1913); ferner E. Schweidler und H. Pellat mit ihren Arbeiten. Analysen des zeitlichen Verlaufes der Entladung von Kondensatoren.

¹⁴⁾ Bei den Spektralfrequenzen Übergang zu dem Verlauf bei gedämpften Resonatoren.

¹⁵⁾ Wie allgemein die verschiedensten Relaxationsprozesse zur selben Frequenzabhängigkeit führen, vgl. miteinander: F. H. Müller, Erg. Ex. Nat. Wiss. Bd. 17, 176 ff. (1938) (Drudesche Theorie aperiodisch gedämpfter Oszillatoren, Debyescher Mechanismus, Zweischichten-Dielektrikum). Kinetische Ableitung: O. Kneser, Zs. techn. Phys. Thermodynamische Ableitung: O. Meixner, Ann. Phys. (Hier zeigt sich in ganz besonderem Maße die Allgemeinheit und Unspezifischkeit). Ableitung auf Basis der Reaction rate theory: Eyring, Theory of Rate Processes (New York, London 1941); J. Chem. Phys. 4, 283 (1936); 5, 726 (1937).

Wenn wir die Deformation als die der Feldstärke analoge Größe betrachten und genau wie im Falle der Dielektrizitätskonstante für den Elastizitätsmodul eine komplexe Größe einführen, so stimmen alle mathematischen Formulierungen weitgehend überein. (Genaueres siehe weiter unten).

Das Verhalten eines Dielektrikums wird in seiner Gesamtheit beschrieben, wenn man die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Frequenz — und daneben außerdem von der Temperatur — bei kleinen Feldstärken kennt. Um jedoch alles Wesentliche zu erfassen, muß man außerdem noch die Änderungen der Dielektrizitätskonstante mit der Feldstärke selbst untersuchen¹⁶⁾.

Auf den elastischen Fall angewendet würde dies bedeuten, daß man zunächst die Abhängigkeit des Realteils (und des Imaginärteils) des Elastizitätsmoduls von Frequenz und Temperatur bei kleiner Verformungsamplitude kennt, außerdem aber noch die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Größe der Verformung selbst ermittelt.

Diese letztere Feststellung gelingt nun aus Messungen z. B. des Dehnungs-Spannungs-Diagramms. Und deshalb muß man als zweite und hier heute zu betrachtende wesentliche Bestimmungsmethode auch noch das Spannungs-Dehnungs-Diagramm hinzuziehen.

Im elektrischen Fall hat man den Vorteil, daß normalerweise die zur Untersuchung verwendeten Feldstärkeamplituden so klein sind, daß praktisch stets strenge Proportionalität zwischen Polarisation und Feldstärke besteht. (Im elastischen Falle würde dies der Gültigkeit des Hookeschen Gesetzes entsprechen). Erst bei sehr großen Feldstärken pflegt im allgemeinen (Ausnahme z. B. Seignettesalz) diese Proportionalität nicht mehr zu existieren. Im mechanischen Falle dagegen können die Deformationswechselamplituden meist gar nicht klein genug gehalten werden, und der Elastizitätsmodul ist schon bei kleinen Verformungen keineswegs sicher diesen proportional. Beide Einflüsse sind also viel schwerer voneinander zu trennen.

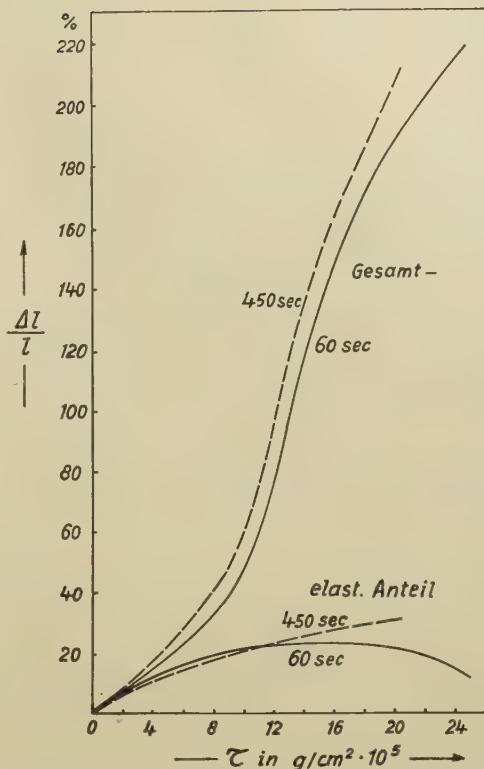


Abb. 3 Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Tiolanfaser, umgerechnet auf wahre Spannungen. Gesamt- und rein elastische Verformung. Bei der einen Verformung betrug der Vorschub 1 mm in 450 sec, bei der anderen 1 mm in 60 sec.

Das führt dazu, daß man Spannungs-Dehnungs-Diagramme mit möglichst weit variierten Verformungsgeschwindigkeiten aufnehmen muß (Abb. 3) oder vielleicht auch eine Wechselverformung einer statischen Verformung überlagern sollte. (Neueste Versuche von Nolle¹⁷⁾ haben immerhin gezeigt, daß bei ausreichend kleinen statischen Vorspannungen, z. B. für verschiedene Bunasorten bei 10% statischer Streckung und 1—2% Wechselamplitude, noch keine Änderungen des E-Moduls erkennbar sind.)

In diesem 2. Fall des Dehnungs-Spannungs-Diagrammes erweist sich nun eine andere Analogie als wesentlich anschaulicher¹⁸⁾ als gerade die dielektrische. Es ist die Analogie zum kinetischen Bild eines Gases:

Im Falle des idealen Gases ist bekanntlich das Produkt aus Volumen und Druck eine

¹⁷⁾ A. W. Nolle, J. Polym. Sc. 5, 1 (1950).

¹⁸⁾ Anschaulichkeit ist eine gute Hilfe bei der Bearbeitung eines Problems, wenn man beachtet, daß sie keine absolut verlässliche Führung darstellt, sondern Experiment und Rechnung schließlich entscheiden.

¹⁶⁾ Das wird deutlich z. B. beim Durchblättern eines Buches wie A. Nikuradse, Das flüssige Dielektrikum (Berlin 1937), Im Dipolfall; P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929); oder auch: G. Hoffmann, Handb. d. Exp. Phys. Bd. 10 (1930).

einfache Funktion der Temperatur. Bezeichnet man die relative Verlängerung $\Delta l/l$ mit $1/m$, so kann man das Hookesche Gesetz als

$$\tau \cdot m = \text{const} = f(T) \quad (6)$$

formulieren. Die Spannung τ entspricht demnach dem Druck, die Verlängerung $\Delta l/l$ dem reziproken Volumen. Genau wie beim Gas in der kinetischen Zustandsgleichung gewisse Korrekturen zu berücksichtigen sind, um das Verhalten des realen Gases besser anzunähern, kann man an dieser Gleichung die analogen Korrekturen anbringen, um die tatsächlich beobachteten realen Zugdehnungsdiagramme besser zu erfassen¹⁹⁾. Es hat sich nun gezeigt, daß die Anbringung von Korrekturen, die genau zu der von der Waalschen Zustandsgleichung analog sind, völlig ausreichen, um viele Sonderheiten der Zugdehnungsdiagramme und vor allem auch Eigenschaften wie die Kaltverstreckung darzustellen²⁰⁾.

Insgesamt sortiert man sozusagen durch die Analyse des Relaxationsspektrums die verschiedenen Zusammenhaltsmechanismen gemäß ihrem Beitrag zum Elastizitätsmodul und ihrer Zeitkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur aus und erhält 2. aus der Aufnahme der Spannungsdehnungsdiagramme über die kinetische Zustandsgleichung die Änderung dieser Teil-E-Moduln in Abhängigkeit von der Verformung.

Dieses Programm soll im weiteren noch etwas ausgeführt werden.

Beschäftigen wir uns zunächst mit den Aussagen, die aus dem Relaxationsspektrum folgen.

Experimentell ist es sehr bequem, den Verlauf der maximal auftretenden mechanischen Spannung bei gegebener sinusförmiger Verformungsamplitude als Funktion der Frequenz zu beobachten. Besser ist es, die Maxwell'sche Differentialgleichung mit einem komplexen Wert von E zu lösen. Der Realteil ist dann die in Phase auftretende Spannung, der Imaginärteil die um 90° verschobene. Beide sind Funktionen der Frequenz. Diese Methode entspricht der Annahme eines komplexen E-Moduls E^* . Dessen Realteil entspricht dem tatsächlichen E-Modul, während der Imaginärteil das Pro-

dukt von Kreisfrequenz und Viskosität ist, ersteres so gerechnet, als ob man einen rein elastischen Körper, letzteres, als ob man eine rein viskose Flüssigkeit vorliegen hätte²¹⁾.

Der Quotient E_2 durch E_1 entspricht dem mechanischen Verlustwinkel Θ , der der entsprechenden dielektrischen Größe δ völlig analog ist:

$$\text{tg } \Theta = \frac{E_2}{E_1}, \quad E^* = E_1 - i E_2.$$

Aus der Messung der Maximalamplitude erhält man völlig eindeutig die verschiedenen Relaxationszeiten: Ist nämlich der experimentell festgestellte Gang $\sigma(\omega)_{\max}$, dann läßt sich dieser durch ein Integral über die Elementarfunktion darstellen.

$$\sigma(\omega)_{\max} = \gamma_0 \int_0^\infty \frac{\partial G(\tau')}{\partial \tau'} \cdot \frac{\omega \tau'}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau'^2}} d\tau' \quad (7)$$

Die Umkehr dieser Integralgleichung ergibt dann die Verteilungsfunktion $\frac{\partial G(\tau')}{\partial \tau'}$ der Relaxationszeiten, das Relaxationsspektrum. Die oben erwähnten Summen sind statt der Integraldarstellung in dieser Formulierung als Speziallösung enthalten²²⁾.

Auch die zu jeder Relaxationszeit gehörigen Teil-E-Moduln E_{oi} kann man so gewinnen. Die Koordinaten $\sigma(\omega)_{\max}$ selbst allerdings sind nur in gewisser Näherung proportional dem E-Modul des Materials. Zum quantitativen Einblick ist eine Kurvenanalyse notwendig.

Günstiger für die Auswertung ist es, wenn man die auftretenden mechanischen Spannungen nach Betrag und Phase mißt. Dann kann man das Relaxationsspektrum 1. ebenso nach charakteristischen Relaxationszeiten und den zugehörigen Teil-E-Moduln ermitteln und 2. außerdem aus der einen Kurve unmittelbar den („Ersatz“-) E-Modul ablesen. Es ist allerdings für eine solche Analyse zweckmäßig, anstelle des komplexen E-Moduls dessen reziproken Wert einzuführen:

²¹⁾ Also im „Ersatzbild“ die Zusammenschaltung einer „ideal elastischen Feder“ und eines „rein viskosen Kolbens“ („Maxwell-Element“); man beachte die Ähnlichkeit mit elektrischen Ersatzschaltbildern.

²²⁾ Vgl. hierzu die von Kirkwood und Fuoss verwendete Methode zur Lösung solcher Integralgleichungen: Für die Darstellung der Stufenkurven im dielektrischen Fall wird eine hyperbolische Cosinusfunktion gewählt, die ähnlich wie beim Fourier-Integral eine Umkehrung gestattet. R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Am. Chem. Soc. **63**, 385 (1941). Lösung solcher Gleichungen ist auch nach einer optischen Methode möglich. Chr. Schmelzer, demnächst.

¹⁹⁾ Aus diesem Grunde wurde die Bezeichnung „kinetische Zustandsgleichung“ gewählt.

²⁰⁾ F. H. Müller, Kolloid-Z. **114**, 59 (1949); **115**, 118 (1949).

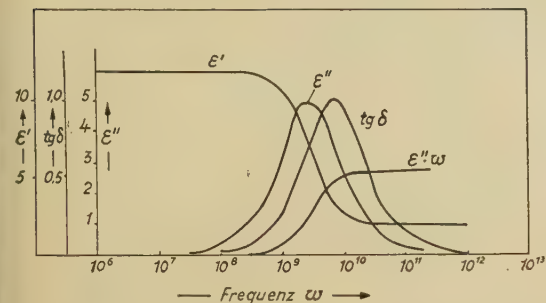


Abb. 4 Für den dielektrischen Fall: Verlauf von Real- (ϵ') und Imaginäranteil (ϵ'') der DK, des Verlustwinkels $\tan \delta$ und der Verluste selbst ($\epsilon'' \omega$) als Funktion der Frequenz. Kurven als Beispiel berechnet für $\epsilon_0 = 12$, $\epsilon_\infty = 2$ u. $\tau = 10^{-10}$ sec. [Gemäß Debye-Theorie, siehe F. H. Müller, *Erg. ex. Naturwiss.* 17, 178 (1938)].

$$S^* = S_1 + iS_2 = \frac{1}{E_1 - iE_2}$$

$$\text{oder: } S_1 = \frac{E_1}{E_1^2 + E_2^2}, \quad S_2 = \frac{E_2}{E_1^2 + E_2^2} \quad (8)$$

Vergleicht man nämlich die Verformungsamplitude mit der im elektrischen Falle angelegten Spannung, so wird der „mechanische Strom“ ebenfalls umso größer, je kleiner der „Widerstand“ ist, d. h. im mechanischen Falle, je kleiner der E-Modul bzw. je kleiner die Viskosität ist. Die Formulierung des elastischen Verlustfaktors wird durch diese Umformung nicht geändert²³⁾.

Die funktionalen Zusammenhänge bei einer solchen Formulierung mit dem S ist so weitgehend identisch mit dem elektrischen Fall, daß nunmehr sämtliche Gleichungen und Analysen-Methoden, die aus der Diskussion der dielektrischen Verluste und dielektrischen Dispersion bekannt und geläufig sind (s. Abb. 4), ohne weiteres streng übertragen werden können. So gilt also:

$$S_1 = S_\infty + \sum_i \frac{\Delta S_i}{1 + x_i^2}, \quad S_2 = \sum_i \frac{\Delta S_i x_i}{1 + x_i^2},$$

$$\tan \theta = \sum_i \frac{x_i}{1 - \frac{S_\infty}{\Delta S_i} (1 + x_i^2)} \quad (9)$$

$$\text{mit } x_i = \omega \tau_i, \quad \frac{S_0 + 2}{S_\infty + 2}$$

und S_0 bzw. S_∞ Werte von S für $\omega = 0$ bzw. ∞ .

Besonders schön zeigt sich dies am „Cole“-Bogen in der komplexen Ebene. Cole und Cole²⁴⁾

²³⁾ Auch die komplementäre Darstellung mit Hilfe einer komplexen Viskosität ist möglich. S. W. Kuhn, O. Künzle u. A. Preißmann, *l. c.*¹¹⁾.

²⁴⁾ K. S. Cole und R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* 9, 341 (1941).

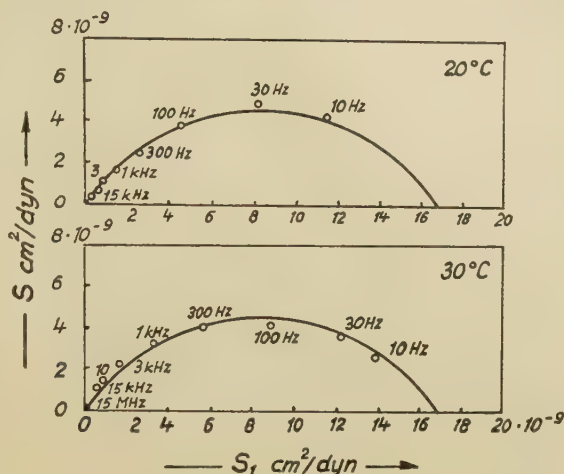


Abb. 5 S_1 und S_2 , aufgetragen in der komplexen Ebene, für ein Buna-N, rußgefülltes Vulkanisat B 5. Der Bogen wurde für 20° angepaßt. (Entnommen bei Nollé, *l. c.*)

konnten zeigen, daß der für das Vorliegen eines einzigen Relaxationsmechanismus auftretende Halbkreis bei Verwaschung dieser Relaxationsstelle in einen Kreisbogen übergeht, der umso flacher ist, je stärker die Verschmierung. Im Falle der Dielektrizität haben viele Substanzen dieser Cole'schen Darstellung genügt.²⁵⁾ Ein mechanisches Beispiel ist in beistehender Abb. 5 gegeben.

Im einfachsten Falle hat eine Substanz eine einzige Relaxationszeit. Sie benimmt sich dann bei Beanspruchung mit Frequenzen, die groß gegen den reziproken Wert dieser Relaxationszeit sind, wie ein fester Körper, ein Glas. Bei Beanspruchung mit Frequenzen, die sehr langsam sind, klein gegen den reziproken Wert der Relaxationszeit, verhält sie sich wie eine Flüssigkeit. Dieses Verhalten ist noch nahezu dasselbe, wenn die Relaxationsstelle etwas „verschmiert“ verläuft. Häufig wirken aber mehrere auseinanderliegende Relaxationsstellen mit (es ist dabei unwesentlich, ob diese einzeln scharf oder verschmiert sind), die verschiedenen Zusammenhaltmechanismen zugeordnet werden müssen. Dann entspricht das Verhalten dieser Stoffe zwischen den Relaxationsstellen auch einem Zwischenzustand. Auf diese Weise konnten Kuhn und Smekal⁹⁾ gerade das Verhalten der kautschukartigen Substanzen und gewisser organischer Gläser deuten. An den betreffenden Relaxationsstellen würde man dann einen Übergang z. B. von einem kleineren nach einem größeren E-Modul erwarten. Beim Kautschuk liegt dieser Übergang für

²⁵⁾ Die Cole'sche Darstellung entspricht einer bestimmten Verteilung der Mechanismen. Die Darstellung mit einer Gauß'schen Verteilung wurde von W. A. Yager diskutiert; *Physics* 7, 434 (1936).

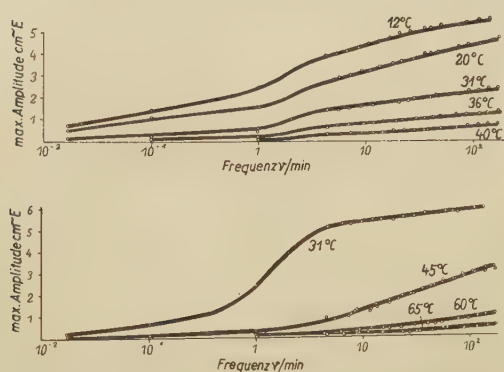


Abb. 6 Frequenzdispersion für zwei Bitumenproben. — a) mex. Hochvakuumbitumen, — b) mex. Bitumen, unehandelt. Die Kurve b) bei 31°C entspricht fast genau der idealen Kurve mit einer einzigen Relaxationszeit

normale Temperatur bei relativ hohen mechanischen Frequenzen und ist zudem offensichtlich sehr stark verschmiert (vgl. Abbildung 16)^{25a)}. Bei anderen Substanzen von mehr lederartiger Konsistenz bzw., bei denen das Zurückkriechen in die Ausgangsform langsam erfolgt, kann eine solche Dispersionsstelle in sehr bequem meßbare Bereiche zu liegen kommen. Die beiden Abbildungen 1 und 2 zeigen hierfür einige Beispiele. Man erkennt zugleich, wie unter Umständen die Relaxationsstelle außerordentlich stark verschmiert (Abb. 2) ist. Eine „fast ideale“ scharfe Relaxation zeigte eine Bitumen-Probe (Abb. 6).

Diese Abbildungen zeigen gleichzeitig, daß die Relaxationsstelle sehr stark von der Temperatur abhängt, genau wie im dielektrischen Falle. So war von vornherein zu erwarten, daß man entsprechende „Stufenkurven“ ebenfalls erhält, wenn man bei einer konstanten Frequenz die Temperatur variiert, da das τ' mit T variiert, und stets das Produkt $\omega\tau'$ in die Gleichungen (9) eingeht. Wiederholt man solche Messungen mit einer zweiten anderen Frequenz, so muß für die höhere Frequenz die Stufe bei höheren Temperaturen liegen (Abb. 7).

Während jedoch bei der Frequenzdispersion die Stufenkurve nie steiler werden darf, als z. B. der Funktion

$$\frac{x}{\sqrt{1+x^2}} \text{ mit } x = \omega\tau'$$

entspricht, darf bei den Temperaturkurven die Steilheit beliebig groß werden. Frequenz und Temperaturdispersion besitzen trotzdem einen Zusammenhang: (Abb. 8). Starkes Auseinanderfallen der Temperatur-

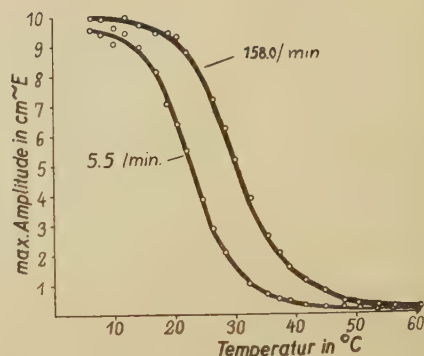


Abb. 7 Dispersion des Elastizitätsmoduls (aufgetr. max. Scherspannung) mit der Temperatur. Parameter: Frequenz. Für Mipolam, wie in Abb. 2

kurven für verschiedene Frequenzen bedeutet steilere Frequenzdispersionen. Enges Zusammenfallen sehr flache Frequenzdispersion. Eine große Steilheit der Temperaturdispersionskurve bedeutet dagegen ein sehr starkes Wandern der Dispersionsstelle in den Frequenzkurven mit Variation der Temperatur und umgekehrt²⁶⁾.

Auch die Beziehung zwischen den mechanischen und elektrisch gemessenen Kurven läßt sich in allen Einzelheiten aufstellen. (Vergleiche die bei Würstlin gebrachte Abb. 3, S. 86)²⁷⁾. Als Beispiel für die Bestimmung von wahren Elastizitätsmodulen (vgl. S. 124 ff) und Verlustwinkel sei die folgende Abb. 9 gebracht, als Beispiel für eine derartige Temperaturkurve Abb. 10.

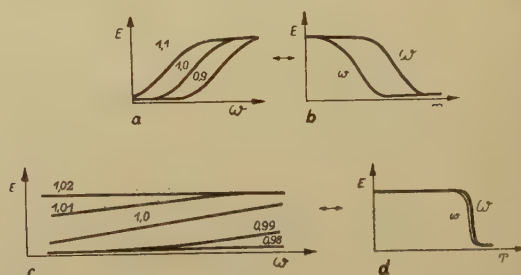


Abb. 8 Zusammenhang zwischen Temperatur- und Frequenzdispersion. Die in a) und c) eingetragenen Zahlen sind ein Maß der Verlagerungsgeschwindigkeit dieser Kurven mit der Temperatur. 1,01 bedeutet z. B. Erniedrigung der Temperatur um 1%.

²⁶⁾ Man kann eine Serie von Meßpunkten (E , ω , T) entweder als Kurvenschar $E=f(\omega)$ für $T=\text{const.}$ oder als Kurvenschar $E=f(T)$ für $\omega=\text{const.}$ darstellen. Es folgt aber nicht der Verlauf von $E(P)$ aus $E(\omega)$. D.h. die Bestimmung $E(T)$ gibt physikalische Aussagen, die über die aus $E(\omega)$ für eine einzelne Frequenz hinausgehen (z. B. die Aktivierungsenergien der einzelnen Mechanismen).

²⁷⁾ Man beachte bei dieser Abbildung die Ähnlichkeit in Einzelheiten, z. B. der Kurvenüberschneidungen und in den geringen Abweichungen vom linearen Verlauf.

^{25a)} W. Kuhn, O. Künzle, A. Preißmann, l.c.

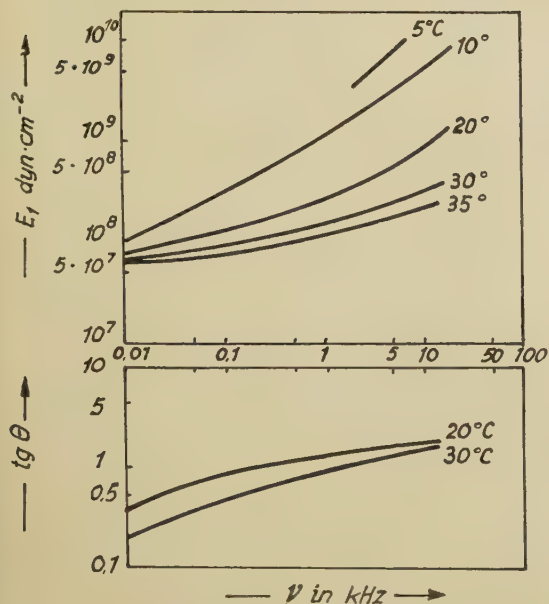


Abb. 9 Oben: Realanteil E_1 als Funktion der Frequenz. Unten: mech. Verlustwinkel $\text{tg } \Theta$ als Funktion der Frequenz. Rußgefülltes BUNA-N-B5-Vulcanisat (wie Abb. 5). Für Frequenzen über 1 kHz 10% statische Vordehnung der Probe. (Entnomm. von Nolle, l. c.)

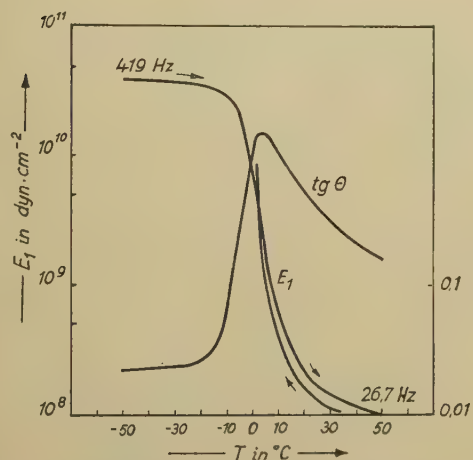


Abb. 10 E_1 und $\text{tg } \Theta$ als Funktion der Temperatur. Dasselbe BUNA-N-Vulcanisat. Keine statische Vorspannung. Die Frequenz variiert mit dem Modul (Entnomm. von Nolle, l. c.).

Bevor wir versuchen aus der Aufnahme derartiger Dispersionskurven Schlüsse auf die strukturellen Verhältnisse einer Substanz zu ziehen, muß zunächst noch einmal eindeutig herausgestellt werden, was aus derartigen Messungen folgt und was erst durch die Hinzunahme weiterer Erkenntnisse erschlossen werden kann.

Die maximale Aussage, die man aus der Analyse eines Relaxationsspektrums, auch bei einem sehr weiten Frequenzumfang, er-

halten kann, ist offensichtlich die, daß für eine bestimmte Temperatur bei bestimmten Relaxationszeiten gewisse Teil-E-Moduln ins Spiel kommen. Im analogen dielektrischen Fall würde man für bestimmte Relaxationszeiten bestimmte DK-Sprünge feststellen. Wenn man das Relaxationsspektrum bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen hat, so kann man gleichzeitig noch erfahren, wie weit jede dieser einzelnen Dispersionsstellen sich mit der Temperatur ändert und man kann zugehörige Aktivierungsenergien für die einzelnen Stellen ermitteln. Auf keinen Fall läßt sich allein aus der Frequenzlage schließen, welcher Mechanismus von mehreren möglichen der entsprechenden Dispersionsstelle zuzuordnen ist.

Diese Erfahrung hat auf dielektrischem Gebiet sich bekanntlich erst ziemlich langsam durchsetzen können. Eine DK-Dispersion kann nämlich beispielsweise durch Dipol-Wirkung²⁸⁾ oder durch elektrische Inhomogenitäten²⁹⁾ verursacht sein. Man hat zunächst geglaubt, daß alle Dispersionen bei niedrigen Frequenzen den letzteren zugeschrieben werden müssen, während Dipol-dispersion nur bei verhältnismäßig hohen Frequenzen auftreten kann. Diese Überlegung ist falsch, und es gibt noch jetzt kein einfaches Mittel, wenn man den strukturellen Aufbau des Materials, z. B. polar oder unpolar, Ionenkristall oder organische Substanz, nicht zu Hilfe nimmt, diese Frage zu entscheiden³⁰⁾.

Genau dasselbe gilt für den mechanischen Fall. Man muß also die Struktur der Substanz kennen, wenn man entscheiden will, welche Art von Zusammenhaltmechanismus für die betreffende Dispersionsstelle maßgebend ist. Im allgemeinen wird es dabei so sein, daß für sehr hohe Frequenzen energetische Mechanismen, für die langsamen Frequenzen Entropiemechanismen in Frage kommen³¹⁾. Aber von vornherein eindeutig ist dies nicht.

²⁸⁾ P. Debye, Ber. Dtsch. Physik. Ges. 15, 777 (1913).

²⁹⁾ K. W. Wagner, Elektrotechn. Isolierstoffe, Arch. Elektrotechn. 2, 371 (1914).

³⁰⁾ F. H. Müller, Ergeb. l. c. ETZ 59 (1938); mechanische Modelle lassen sich bekanntlich in derselben Weise durch Ersatzschaltbilder wie im elektrischen Falle nachbilden (K. W. Wagner-Elemente/Maxwell-Elemente).

³¹⁾ Energetische Mechanismen entstehen nur durch Verschiebung unmittelbar benachbarter Atome, Streckung von Valenzen oder Biegung von Valenzwinkeln. Entropiemechanismen erfordern dagegen fast immer Umlagerung von Atomgruppen.

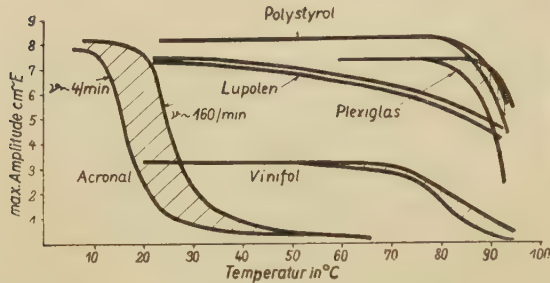


Abb. 11a Temperaturdispersion für verschiedene Substanzen. Das Lupolen ist partiell kristallin. Vinifol hat nur gute Nachordnung. Kurve auf die Höhe der anderen gebracht, gibt ziemlich steilen Abfall, fast wie bei den übrigen amorphen Substanzen.

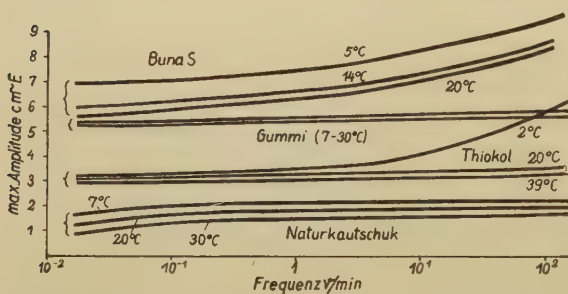


Abb. 11b Frequenz-Dispersionen verschiedener gummiartiger Substanzen. Verstrammung bei Buna S, für höhere Frequenzen, Relaxation bei Naturkautschuk (unvulk.) für tiefe Frequenzen. Weichgummiprobe temperatur- und frequenzunabhängig in den erfaßten Bereichen

An dieser Stelle der Betrachtungen über die Relaxationsspektren ist also der Punkt erreicht, bei dem man die bisherigen Überlegungen mit Abschätzungen aus molekularen Elastizitätstheorien, z. B. der Kuhn'schen Theorie der Kautschukelastizität und der Born'schen Theorie der Gitterelastizität etc. verkoppeln muß, um weitere Schlüsse zu ziehen.

Welche Einblicke die Untersuchungen von mechanischen Relaxationsspektren in Zukunft noch erwarten lassen, wird an Hand von Abb. 11 a/b klar. Selbst bei dem geringen vorliegenden Material scheint sich schon zu zeigen, daß Substanzen von amorphem Aufbau und solche von teilweise kristallinem Aufbau sich in der Temperaturdispersion typisch unterschiedlich verhalten. Auch schließen sich Substanzen mit Füllstoffen denen mit kristallinem Anteil an³²⁾.

Erwähnenswert scheint ferner zu sein, daß weichgemachte Substanzen (äußere Weichmachung) durch den Weichmacher eine Abnahme der Verschmierung der Dispersionsstellen zeigen (Abb. 12). Die Ex-

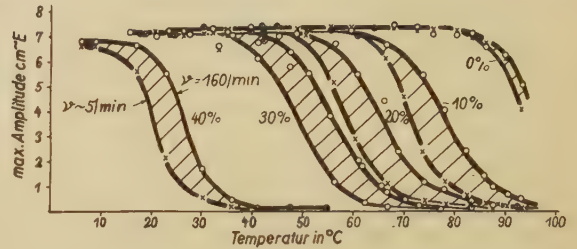


Abb. 12 Änderung der Temperaturdispersion von Polystyrol durch Weichmachung mit Butylphthalat. Konz. in Gew. Proz.

perimente sind in dieser Hinsicht noch nicht weit genug gediehen, um auch die sonstigen Folgerungen über die Wirkung des Weichmachers ausreichend sicherzustellen³²⁾. Häufig scheint jedoch der Fall vorzuliegen, daß Dispersionskurven bei Variationen der Temperatur (Abb. 7) oder des Weichmacherzusatzes (Abb. 12) auch ihre Form ändern. Das würde bedeuten, daß die Relaxationszeitverteilung sich mit der Temperatur wesentlich ändert, d. h. für verhältnismäßig nahe beieinanderliegende Mechanismen die Aktivierungswärme deutlich verschieden ist.

Man wird darauf zukommen, später für jede Substanz dreidimensionale Relaxationsdiagramme aufzustellen, bei denen der Elastizitätsmodul als Funktion von Temperatur und Frequenz enthalten ist. Es scheint aber zweckmäßiger, als unabhängige Koordinaten den Logarithmus der Frequenz und die reziproke Temperatur zu wählen³³⁾, anstatt der Temperatur selbst, wie Nolle es tut. (Abb. 13).

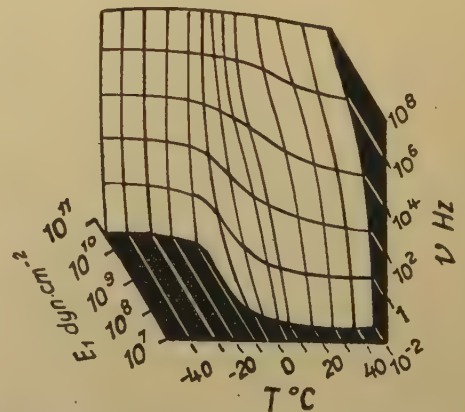


Abb. 13 Ungefähres Verhalten von E_1 über einen weiten Bereich von Frequenz und Temperatur. (Entn. von Nolle, l. c.)

³²⁾ Hierzu ausführlich: F. H. Müller, Kolloid-Z. 114, 1 (1949).

³³⁾ Schnitte $\omega = \text{const.}$ lassen dann als lineare Strecken die ideal kautschukelastischen Bereiche sofort erkennen. Schnitte $T = \text{const.}$ ergeben die normalen Frequenzdispersionskurven.

Die elastische Zustandsfläche würde dann ohne weiteres z. B. den Bereich für das ideal kautschukartige Verhalten in bezug auf Temperatur und Beanspruchungsgeschwindigkeit abzulesen gestatten (Flächenbereiche $E \sim 1/T$).

Unvulkanisierter Naturkautschuk beispielsweise relaxiert bei sehr langsamen Verformungen. Im mittleren Verformungsgeschwindigkeitsbereich ist er fast ideal kautschukelastisch. Bei sehr raschen Verformungen, so rasch, daß man sie kaum herstellen kann, ist er glasartig fest. Bei Änderung der Temperatur aber verschieben sich diese Bereiche. Erhöhung der Temperatur führt schließlich zum Fließverhalten, Erniedrigung zum Einfrieren.

In einem solchen Diagramm lassen sich allerdings gewisse Eigenschaften schwerer berücksichtigen:

a) Z. B. kann hinzukommen, daß die Substanz ihre relative Zusammensetzung aus kristallinen und amorphen Anteilen ändert. Das kann sowohl bei Änderung der Temperatur geschehen (z. B. Aufschmelzen von lange gelagertem und teilweise kristallisiertem Kautschuk), als auch durch mechanische Deformation (Kautschuk, Polyurethane, Schmelzen der Kristallite beim Dehnen und Walzen). Die wieder folgende Rekristallisation findet meist sehr langsam statt, und es dauert Tage, u. U. Jahre, bis das Gleichgewicht zwischen kristallin und amorph wieder erreicht ist³⁴).

Diese Art von Hysterese bzw. hochpolymerer Thixotropie läßt sich in einem solchen dreidimensionalen Diagramm durch Einzeichnen einer Reihe von Zustandsflächen statt einer darstellen, deren Parameter die Zeit ist.

b) Es können aber in vielen Fällen auch Änderungen der Zustandsflächen in Abhängigkeit von der Deformationsamplitude vorkommen. Auch derartige Änderungen lassen sich durch eine andere Reihe Zustandsflächen mit dem Parameter: Deformation darstellen.

In gewissem Maße lassen sich also die Abhängigkeiten der elastischen Größen von der Vorgeschichte durch solche Flächenscharen erfassen.

Vom dielektrischen Spektrum her ist bekannt, daß eine exakte Analyse auf die Häufigkeit der einzelnen Relaxationsmechanismen nur aus den Frequenzdispersionskurven erhalten werden kann³⁵). Die experimentell

leichter zu gewinnenden Temperaturdispersionen übermitteln nur qualitative Einblicke. In gleicher Weise überträgt sich diese Feststellung auch auf die mechanische Dispersion.

Neuere Arbeiten lassen jedoch erhoffen, daß auch die Temperaturdispersionen eine weitergehende Diskussion zulassen³⁶). Wenn nämlich für eine Relaxationsstelle die Aktivierungsenergien für sämtliche Elementarprozesse genau gleich groß sind, dann werden sämtliche Mechanismen bei praktisch derselben Temperatur ins Spiel kommen. Die Temperaturkurve wird sehr steil³⁸). Wenn dagegen die Aktivierungsenergien um einen gewissen Wert streuen, so wird die Temperaturkurve flacher. Die moderne Methode der Häufigkeitsanalyse³⁷) scheint die Möglichkeit zu bieten, die Temperaturdispersionskurven zunächst auf Gaußsche Verteilungen, Normalkollektive, zu analysieren. Jedem solchen Normalkollektiv entspricht ein gewisser Mittel- oder häufigster Wert der Aktivierungsenergie für einen bestimmten Mechanismus. Die Breiten dieser Gaußschen Verteilungen geben dann jeweils ein Maß für die Größe der Schwankungen um diesen Mittelwert.

Die Abhängigkeit der Temperaturdispersionen von der Frequenz gestattet dann zu verfolgen, wie sich die einzelnen Mechanismen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergie-Mittelwerten verschiedenartig im Frequenzspektrum verschieben und die Verteilung ändert.

Über solche Analysen sowohl dielektrischer, als auch mechanischer Relaxationen soll in nächster Zeit ausführlich berichtet werden. Man muß in sie, um rechnen zu können, die Grundannahme hineinstecken, daß die Verteilungen der Aktivierungsenergien in erster Näherung einer geeigneten Funktion, z. B. der Gaußschen Fehlerfunktion entsprechen, eine Annahme, die jedoch physikalisch vernünftig erscheint.

Zum Abschluß der Relaxationsbetrachtungen seien noch einige Worte darüber ge-

³⁶) Hierzu H. Walther, Kolloid-Z. 117, 75 (1950).

³⁷) K. Daeves, Häufigkeitsanalyse, Auswertung durch Großzahlforschung (Berlin 1942).

³⁸) Beim Schmelzen einer Substanz wird bekanntlich die Kurve unstetig. Durch kooperative Effekte werden sämtliche Elementarprozesse auf einmal möglich. Eine in einem Punkte einsetzende Beweglichkeit hat den Zusammenbruch für die unmittelbare Nachbarschaft zur Folge. Vgl. die modernen Schmelztheorien Fowler, Bragg, Williams, Born-Meyer usw.

³⁴) F. H. Müller, Kolloid-Z. 112, 1 (1949).

³⁵) F. H. Müller, Ergeb. l. c. F. Würstlin, l. c.

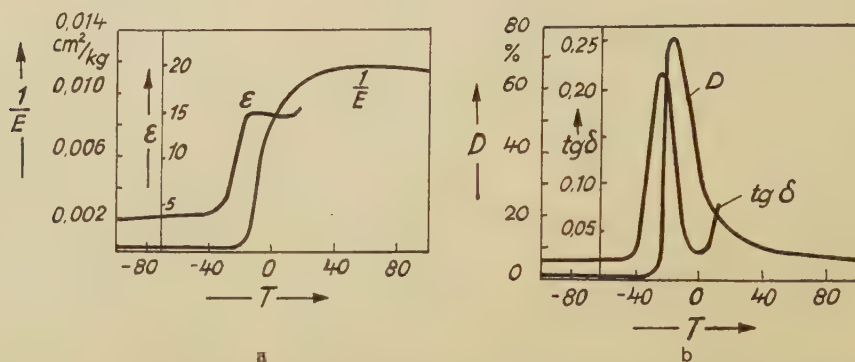


Abb. 14 a) reziproker Wert des E-Moduls und der DK von Perbunan als Funktion der Temperatur.
b) Dämpfung und diel. Verlustwinkel $\text{tg } \delta$ von Perbunan als Funktion der Temperatur. (Entnommen Roelig und Heidemann l. c.)

sagt, wie elektrische und mechanische Dispersion zusammenhängen. Gemessene Kurven zeigen, daß in gewissen Fällen Substanzen im gleichen Gebiet elektrische und mechanische Dispersion zeigen, in anderen Fällen nicht (Abb. 14 als Beispiel³⁹). Aus den zugehörigen Strukturen ergibt sich, daß beide Dispersionen immer dann gemeinsam auftreten — sowohl temperatur- als frequenzmäßig — wenn die beweglichen Elementargruppen, die polar sein müssen, starr an die Kette gebundene Dipolmomente besitzen. Wird die dielektrische Dispersion dagegen von kleinen Partialgruppen getragen, die sehr leicht beweglich sind, insbesondere von OH- und NH-Gruppen, dann tritt sie allein auf⁴⁰). Sie liegt dann auch meist bei sehr viel höheren Frequenzen. Diese Feststellung ist physikalisch vollkommen einleuchtend^{40 a)}.

Schließlich seien vollständige Analysen eines solchen Relaxationsspektrums von

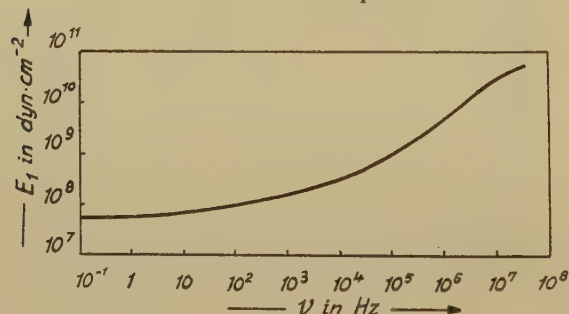


Abb. 15 Ungefähres Verhalten von E_1 über einen weiten Frequenzbereich bei 300°C. Vulkanisat wie in Abb. 5 und 9. (Entnommen von Nolle, l. c.)

³⁹) Roelig und Heidemann, *Kunststoffe* 38, 125 (1948).

⁴⁰) F. H. Müller, Diskussionstagung (Darmstadt 1938); *Z. El. Chem.*, s. a. H. Stäger, *Werkstoffkunde der Isolierstoffe* (Berlin 1944), 339.

^{40a}) Über den Vergleich der Aktivierungsenergien (diel. und mech.) s. O. Broens und F. H. Müller, *Kolloid-Z.* 119, 45 (1950).

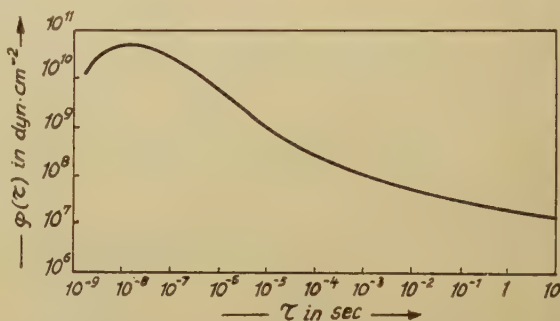


Abb. 16 Ungefährer Verlauf des Relaxationsspektrums, das sich aus den Daten von Abb. 15 errechnet. Ordinate gleich $\tau W(\tau)$. (Nach Nolle, l. c.)

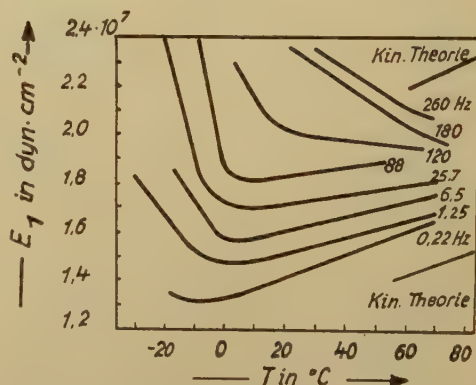


Abb. 17 E_1 als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen. Naturkautschuk-Vulkanisat N-1. Die Geraden rechts oben und unten zeigen den von der kinetischen Theorie geforderten Verlauf an. (Nach Nolle, l. c.)

Nolle⁴¹) als Beispiel nicht vorenthalten, sowie der Verlauf von E_1 mit der Temperatur. (Abb. 15–17).

Es bleibt nun noch übrig, zum zweiten Teil unserer Betrachtungen, zu den Dehnungs-Spannungsdiagrammen, einige schon greifbare Einzelheiten zu erläutern.

Der allgemeine Typ der Dehnungs-Spannungskurve hat bekanntlich eine S-Form,

⁴¹) Nolle, l. c.

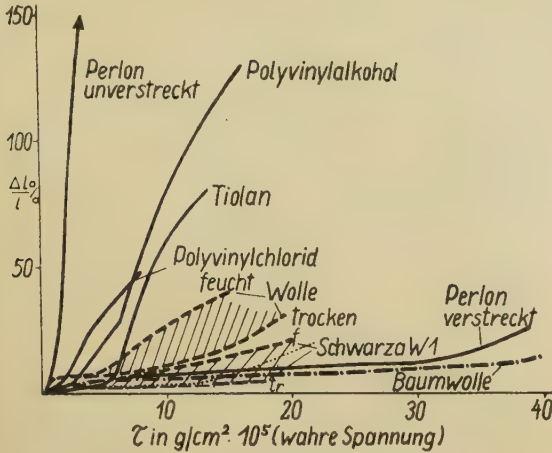


Abb. 18. Diagrammtypen Dehnungs-Spannung, entfernt auf wahre Spannungen. für verschiedene Fasersubstanzen. (Ent. F. H. Müller, Kolloid-Z. 113, 86, 1949).

wobei die Krümmung im Anfang oft nicht sehr ausgeprägt ist (Abb. 18). L. Hermanne hat in interessanter Weise speziell für die Diagramme der Zellulose eine Analyse durchgeführt, bei der dieser S-förmige Charakter durch eine Zerlegung in die Energie- und Entropiedehnung erklärt wird (Abb. 19). Im Anfangsbereich findet zunächst eine Energiedehnung statt, bis eine genügende Spannung erreicht wird, in der in den amorphen Zwischenbereichen eine Streckung der Netzstruktur, also eine Entropiedehnung eintreten kann⁴³). Mit steigender Streckung wird diese Dehnung immer mehr zu einer elastischen Beanspruchung, auch schließlich der kristallinen Teile, führen und wird damit die Verfestigungskrümmung bedingen. Im allgemeinen wird bei Zellulose die Entropiedehnung irreversibel sein, so daß bei periodischer Be- und Entlastung die bekannten Schleifendiagramme entstehen⁴⁴) (Abb. 20).

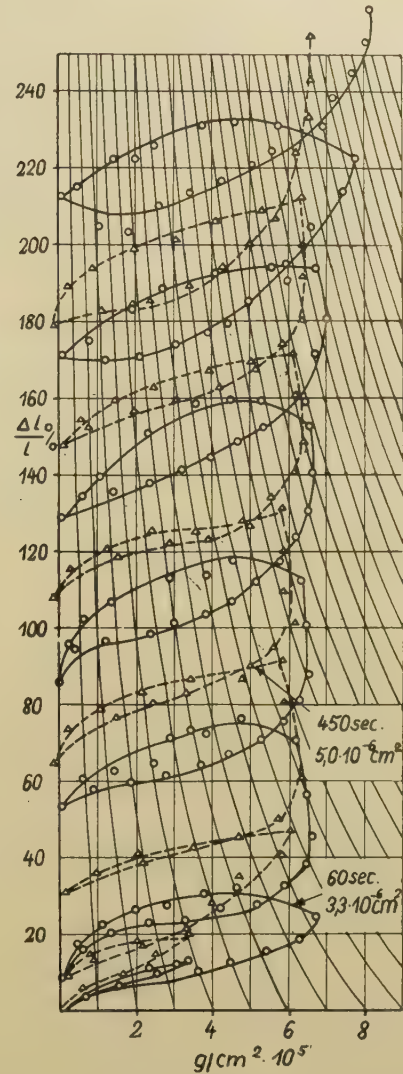


Abb. 20. Spannungs-Dehnungs-Diagramm mit periodischer Entlastung an Tiolan-Fasern, bei verschiedener Vorschubgeschwindigkeit. [F. H. Müller, Kolloid-Z. 113, 160 (1949)]

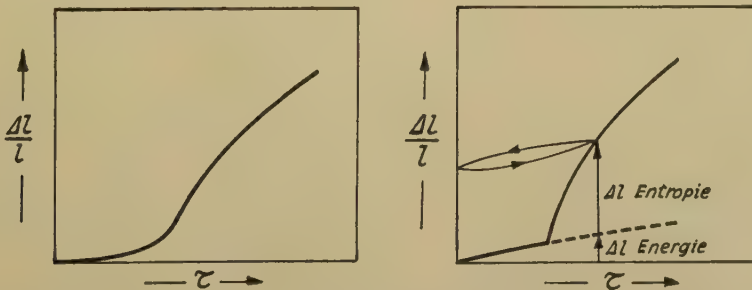


Abb. 19 a) Typ des Spannungs-Dehnungs-Verlaufes für Zellulose-Regenerat-Faser. b) Zerlegung eines Spannungs-Dehnungs-Diagrammes nach Hermanne

⁴²) L. Hermanne, Text. Res. J. 19, 61 (1949).

⁴³) Diese amorphen Bereiche haben zwar schon eine „Vorordnung“ im Kleinen. Trotzdem werden für jeden einzelnen Bereich, vor allem aber in der

Zusammenwirkung dieser Bereiche, Möglichkeiten für Entropiedehnung noch bestehen.

⁴⁴) F. H. Müller, Kolloid-Z. 113, 159 (1949). Dort weitere Literatur.

Hermanne erwähnt schon, daß man offensichtlich in die Dehnungs-Spannungs-Beziehung eine Korrektur einführen müsse, die der van der Waalschen Volumenkorrektur in der Gasgleichung entspricht. Die Korrekturkonstante hängt jedoch nicht mit der Raumerfüllung wie bei Gas, sondern mit der maximalen Verstreckbarkeit der Netzmaschen in den amorphen Bereichen zusammen.

Man kann nun, wie früher schon angedeutet, das Hookesche Gesetz nicht nur durch eine Korrektur, sondern in völlig analoger Weise zur van der Waalschen Gasgleichung durch zwei Korrekturen ergänzen, und man erhält dann nach Umformung eine Gleichung dritten Grades für den Zusammenhang von Spannung und Dehnung⁴⁵⁾:

$$\tau \left(1 - b \frac{\Delta l}{l}\right) = c \frac{\Delta l}{l} - a \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + a b \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^3 \quad (10)$$

Die 3. Konstante C hat gewisse Beziehungen zur Gaskonstante R.

Bei geeigneter Größe der beiden Korrekturkonstanten a, b und C (R) treten theoretisch wie bei den Gasisothermen Kurven mit rückläufigen Ästen auf (Abb. 21). Genau wie beim Gas würden auch hier instabile Zustände vorliegen, wenn mit steigender Dehnung die Spannung abnimmt.

Kürzlich mitgeteilte Beobachtungen am PeCe⁴⁵⁾ haben nun gezeigt, daß in diesen Gebieten die Streckung nicht homogen über die ganze Probe erfolgt, sondern daß sogenannte Kaltver Streckung eintritt. Man kann die Überlegungen und die Begriffe des Phasengleichgewichtes auf diese Fälle über-

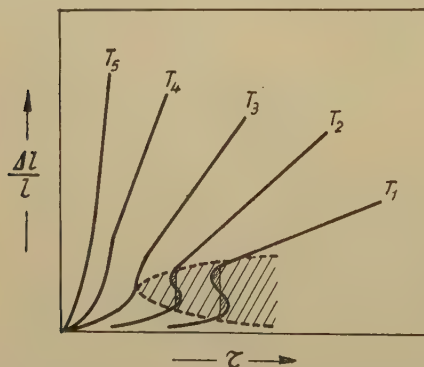


Abb. 21 Kurvenschar gemäß Gleichung (10). Bereiche der Kaltver Streckung nur bei Temperaturen kleiner als T_3 .

⁴⁵⁾ Kaltver Streckung: F. H. Müller, Koll.-Z. 114, 59 (1950); 115, 118 (1950); dort auch quantitative molekulartheoretische Deutung der Konstanten a, b, C.

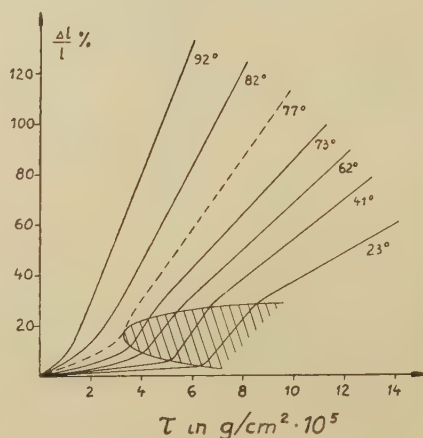


Abb. 22 Dehnungs-Spannungs-Diagramme nach Experimenten an PeCe-Fasern bei verschiedenen Temperaturen. Schraffierter Bereich = Bereich der Kaltver Streckung der zwei koexistierenden „Phasen“.

tragen und gelangt zu einem anschaulichen Verständnis für die Kaltver Streckung.

Wenn bei den gemessenen Spannungs-Dehnungs-Diagrammen innerhalb des Bereiches der Kaltver Streckung die Spannung tatsächlich nicht konstant bleibt, wie es nach Abb. 21 sein sollte, sondern mit τ weiter ansteigt (Abb. 22), so liegt das in erster Linie daran, daß wir derartige Prozesse nicht unendlich langsam durchführen können. Hinzu kommt, daß für die hierbei stattfindenden Fließerscheinungen sicher eine gewisse Fließgrenze existiert. Insgesamt gesehen aber bleibt die zunächst ziemlich verblüffende Tatsache, daß auf diese Art die eigenartige Erscheinung der Kaltver Streckung mit drei materialeigenständlichen Konstanten verknüpft werden kann, und daß offensichtlich diese Konstanten darüber hinaus dann mit den strukturellen Verhältnissen verträgliche Werte besitzen müssen, wenn tatsächlich Kaltver Streckung zu beobachten ist.

Es scheint uns allerdings fraglich, ob durch die Einführung der „quasi van der Waalschen“ Konstanten a, b und R allein die beobachteten Spannungs-Dehnungs-Diagramme erklärt werden können. Es ist nämlich zu berücksichtigen, daß bei einer amorphen, zunächst unverstreckten Probe anfänglich relativ viele Haftstellen vorhanden sein können, so daß die Bereiche relativ engmaschige Netze darstellen. Mit wachsender Dehnung wird ein Teil dieser Haftstellen zum Gleiten kommen, und der Netzverband wird weitmaschiger, so daß nunmehr bei weiterer Spannungszunahme stär-

kere Verlängerungen zu beobachten sind⁴⁶⁾⁴⁷⁾. Bei sehr großen Verlängerungen wird dann die Ausrichtung der Elementarsegmente so weitgehend, daß die weitere Streckung nur durch Beanspruchung der Valenzwinkel oder durch irreversible Reißprozesse erfolgen kann. Dieser letzte Bereich ist der Bereich der Verfestigung mit unmittelbar folgendem Bruch. Meines Wissens ist die bisherige Erklärung der S-Form der Kurven auf dieser Grundlage allein aufgebaut. Ich glaube jedoch, daß erst die beiden Vorstellungen gemeinsam zum vollen Verständnis, einschließlich der zu beobachtenden Zeit-Dehnungsgeschwindigkeits- und Quellungseinflüsse auf die Dehnungs-Spannungsdiagramme, führen können⁴⁸⁾.

Auch bei diesem zweiten Abschnitt fällt auf, daß zunächst eigentlich aus den Meßresultaten nur rein phänomenologische Größen a , b und R abgeleitet werden. Zur Anwendung auf gewisse Schlußfolgerungen erweist es sich dann, genau wie im Falle der Relaxationsspektren, als unnötig, irgendeine spezielle molekulare Vorstellung mit diesen Größen zu verbinden. Man kann natürlich versuchen, sie mit molekularen und strukturellen Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen, und wieder genau wie bei den Relaxationsspektren, kann dies zu neuen Einzelheiten führen. Dieses „in Beziehung bringen“ aber ist ebenso wie dort erst bei Hinzunahme von anderen Meßergebnissen und Kenntnissen als der aus dem Spannungs-Dehnungsdiagramme resultierenden möglich.

Schlußbetrachtung:

Wir haben damit das mechanische Verhalten der Hochpolymeren hier von einem anderen Standpunkt aus als von dem, der z. B. zu der statistischen Theorie der Kautschukelastizität geführt hat, betrachtet⁴⁹⁾. Es mag nicht ohne weiteres möglich sein, in dieses Schema heute schon die zahlreichen Einzelerkenntnisse über das mechanische

Verhalten der Hochpolymeren sämtlich widerspruchlos einzuordnen. Andererseits ist die Wissenschaft stets bestrebt, die Dinge unter immer allgemeineren und größeren Zusammenhängen zu sehen, und die hier vorgelegte Arbeit soll einen Versuch dazu darstellen.

Diskussionsbemerkungen:

Diskussionsleiter: H. Kuhn (Basel)
Mit 8 Abbildungen

H. Kuhn (Basel). Herr Müller hat in seinem interessanten Überblick hervorgehoben, daß das von ihm gestellte Thema von zwei Gesichtspunkten aus betrachtet werden kann. Auf der einen Seite stellt sich die Aufgabe einer rein phänomenologischen Beschreibung des elastisch-viskosen Verhaltens der Hochpolymeren, auf der anderen Seite gilt es, zu einer molekularstrukturellen Deutung der bei der Verformung sich abspielenden Vorgänge zu gelangen. Ich möchte vorschlagen, daß wir auch in der Diskussion diese beiden Gesichtspunkte der Reihe nach gesondert hervorheben.

K. Wolf (Ludwigshafen) (mit 8 Abb.). (Betr.: **Torsionsschwingungsversuche an Hochpolymeren**). Im Anschluß an die Versuche von Herrn Müller über elastische Dispersion und ihr dielektrisches Analogon möchte ich über einige mechanische Messungen berichten, die Herr Schmieder in unserem Laboratorium*) mit Torsionsschwingungen an Bändern aus hochpolymeren Substanzen durchgeführt hat. Diese Versuche sollen auch mit den dielektrischen Messungen von Würstlin aus dem gleichen Laboratorium an teilweise gleichen Substanzen verglichen werden. Bei den mechanischen Messungen wurde aus der Schwingungszeit der Torsionsmodul bestimmt und aus dem Abklingen der Amplituden die Dämpfung und beides als Funktion der Temperatur aufgetragen. Über einen ähnlichen Versuch mit Polyvinylchlorid hat kürzlich Jenckel in *Kunststoffe* 40, 98 (1950) kurz berichtet. Weiterhin führten W. Kuhn und O. Künzle Torsionsversuche mit Frequenzvariation bei Zimmertemperatur an Kautschuk zur Bestimmung des Relaxationszeitspektrums durch¹⁾.

Der Torsionsversuch besitzt freilich den Nachteil im Gegensatz zu der Müllerschen Biegeschwingung, daß die Deformation der einzelnen Volumenelemente in Abhängigkeit vom Radiusvektor verschieden groß ist, jedoch kann man die Amplitude der Schwingung sehr klein halten (bei unseren Versuchen maximal 3,5°), so daß in der Mehrzahl der Fälle der G-Modul für alle gleichzeitig vorkommenden Verformungen als konstant angesehen werden kann (auch bei der Anfangsdeformation gegebenenfalls auftretende „Thixotropie“-ähnliche Erscheinungen können eliminiert werden).

Der Vorteil der Methode besteht in ihrer großen experimentellen Einfachheit, die sie in gleicher Weise für wissenschaftliche Untersuchungen und auch für die Praxis der Materialprüfung geeignet erscheinen läßt. Eine Frequenzvariation ist durch Veränderung des Trägheitsmomentes des Schwingkörpers in beschränktem Maße leicht möglich. Die

⁴⁶⁾ Hierfür sprechen u. a. auch Beobachtungen beim Dehnen von Polyisobutylen, s. Anm. 34.

⁴⁷⁾ Änderungen der Maschenweite entspringen der Tatsache, daß die einzelnen Mechanismen — anders als im dielektrischen Fall — eng miteinander verkoppelt sind.

⁴⁸⁾ F. H. Müller, *Kolloid-Z.* 113, 91 (1949).

⁴⁹⁾ Nicht nur der Kautschukzustand, auch der hochbiegsam-feste Hornzustand, der bei Zellulosefasern und Folien z. B. auftritt, läßt sich aus der Struktur erklären (s. F. H. Müller, Vortrag Kunststoff-Tagung München 1950, *Kunststoffe*, Januar 1951).

*) Meß- u. Prüfteilung der B. A. S. F. Ludwigshafen/Rh.

¹⁾ Kuhn, W. u. O. Künzle, *Helv. Chim. Acta* 30, 839 (1947).

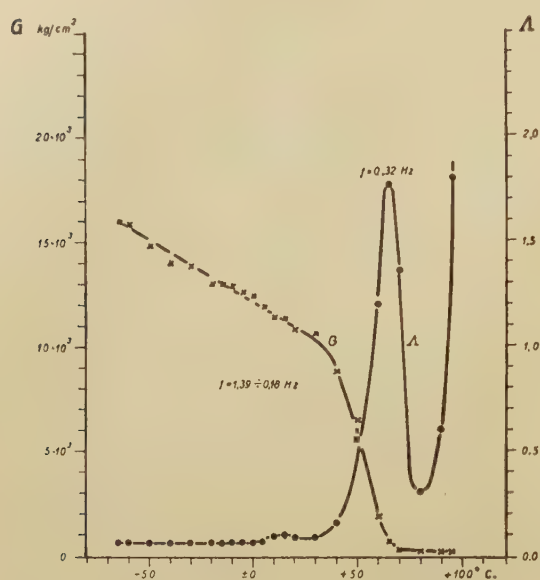
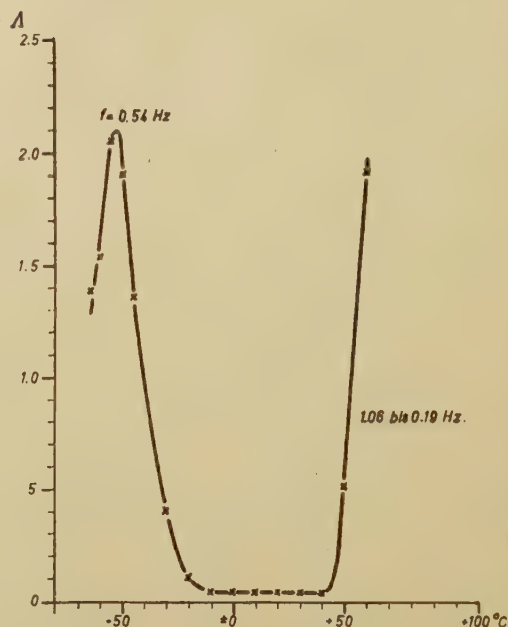


Abb. 1 Torsionsmodul G und Dämpfung A von schwach weichgemachtem PVC als Funktion der Temperatur, Mischungsverhältnis 90 PVC/10 Palatinol AH

Versuchsergebnisse lassen auf das Vorhandensein des von Müller erwähnten energetischen und Entropie-Anteils der Elastizitätsmoduls und die entsprechenden Kuhn'schen Zusammenhaltsmechanismen schließen.

Abb. 1 gibt eine Messung an schwach weichgemachtem (10% Palatinol AH*) Polyvinylchlorid (PVC: in Emulsion polymerisiertes, nicht nachchloriertes Material). Unterhalb etwa $+30^\circ\text{C}$ haben wir einen Zustand mit „eingefrorenen“ energetischen Zusammenhaltsmechanismen. Mit wachsender Temperatur tauen diese Zusammenhaltsmechanismen auf, der G -Modul sinkt von einem Wert von ca. $10,5 \cdot 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ bei ca. $+30^\circ\text{C}$ rasch ab auf einen größenordnungsmäßig niedrigeren Wert. Es wurde bei $+95^\circ\text{C}$ $G = 16 \cdot 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ gemessen, wobei ein vermutlich kleiner Beitrag, der nicht auf der Elastizität, sondern der Schwerkraft beruht, noch nicht eliminiert ist. Das Hauptdispersionsgebiet erstreckt sich etwa von $+30^\circ\text{C}$ bis $+70^\circ\text{C}$. Das Verhalten des G -Moduls im eingefrorenen Zustand unterhalb $+30^\circ\text{C}$ soll hier nicht diskutiert werden. Wir werden an anderer Stelle darauf zurückkommen. Bei etwa $+65^\circ\text{C}$ liegt ein scharf ausgeprägtes Maximum der Dämpfung. Es ist interessant, daß die Dämpfung oberhalb $+65^\circ\text{C}$ mit wachsender Temperatur wieder auf einen sehr niedrigen Wert sinkt und dann erneut ansteigt, bis der Zusammenhalt der Substanz bei ca. $+100^\circ\text{C}$ verlorengeht. Ein solches Verhalten ist in Übereinstimmung mit Jenckel erklärbar durch das Vorhandensein einer zweiten charakteristischen Gruppe von Kuhn'schen Zusammenhaltsmechanismen, die den Zusammenhalt der Substanz auch nach dem Auftauen der ersten Gruppe energetischer Mechanismen über einen nicht unerheblichen Temperaturbereich hinaus gewährleistet, bis oberhalb etwa $+100^\circ\text{C}$ die Auf-

*) Bei diesen und ähnlichen in diesem Referat gebrauchten Bezeichnungen handelt es sich in der Regel um eingetragene Warenzeichen.



Mischungsverhältnis: 40 PVC/60 Palatinol AH

Abb. 2 Dämpfung von weichgemachtem PVC, Mischungsverhältnis 40 PVC/60 Palatinol AH, als Funktion der Temperatur

lösung auch dieses Zusammenhaltes erfolgt. Wir befinden uns hier im Temperaturbereich der Gummielastizität; der zweite Zusammenhaltsmechanismus ist also kinetischer Natur. Auch reines PVC zeigt ein ähnliches Verhalten (Dämpfungsmaximum $+95^\circ$, Wiederanstieg oberhalb $+145^\circ\text{C}$) (aus Messung Abb. 6 noch nicht ersichtlich).

Abb. 2 zeigt sehr deutlich, wie bei einem stark weichgemachten PVC (Polyvinylchlorid) das Dämpfungsmaximum bis nach ca. -53° verschoben ist, während sich der gummielastische Bereich von da bis zu einer Temperatur von etwa $+50^\circ$ erstreckt.

Abb. 3 zeigt vulkanisierten ungefüllten Naturkautschuk, eine charakteristisch gummielastische Substanz mit dem Dämpfungsmaximum bei -60°C und einem gummielastischen Bereich, der sich bis ca. $+200^\circ\text{C}$ erstreckt. Das Dispersionsgebiet des G -Moduls ist bei tiefen Temperaturen nur noch in seiner letzten Andeutung sichtbar.

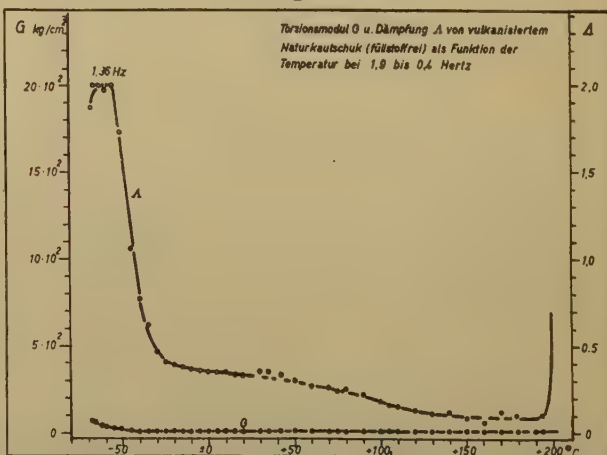


Abb. 3 Naturkautschuk

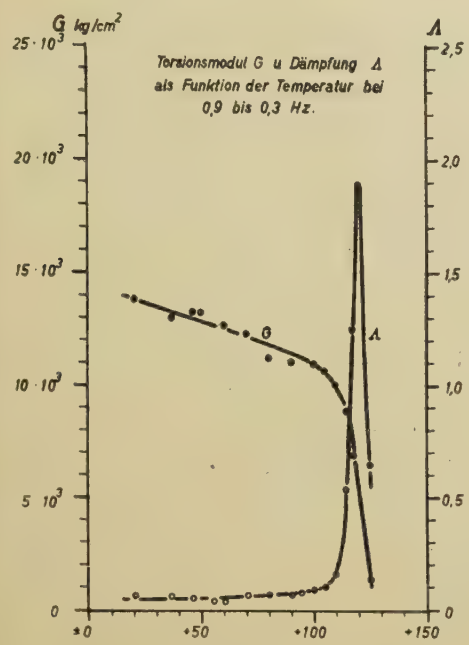


Abb. 4 Polystyrol III

Abb. 4 gibt ein reines Polystyrol mit gegenüber PVC steilerem Abfall des G -Moduls und einem sehr scharfen Dämpfungsmaximum bei 120°. Der gummielastische Bereich konnte aus apparativen Gründen hier noch nicht erfaßt werden. Dies gelang uns bisher nur bei einem mit 100% Palatinol AH weichgemachtem Polystyrol (Maximum 90°, Auflösung des Zusammenhalts oberhalb 117°). Versuche zur Erfassung dieses Bereichs unter milderen experimentellen Bedingungen auch bei sehr weichen Substanzen sind im Gange.

Abb. 5 und 6 geben die G -Modul-Dispersion und Dämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur für eine vollständige Reihe von mit verschiedener

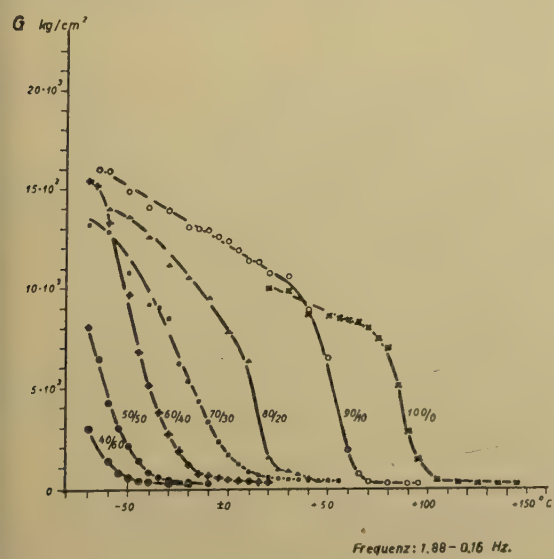


Abb. 5 Torsionsmodul G von verschieden weichgemachtem PVC als Funktion der Temperatur
Parameter: Mischungsverhältnis PVC/Palatinol AH

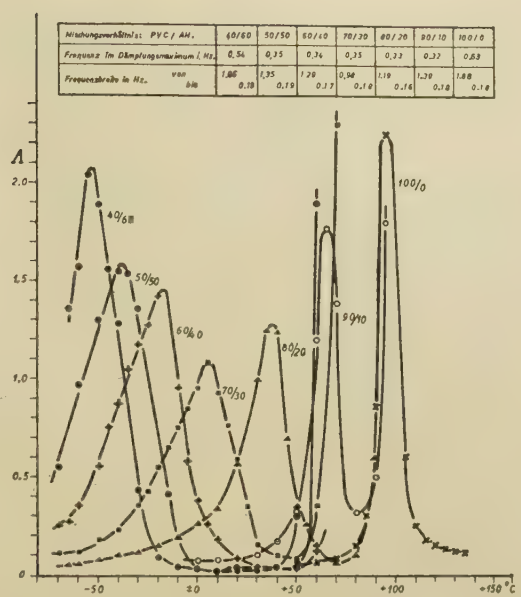


Abb. 6 Dämpfung Δ von verschieden weichgemachtem PVC als Funktion der Temperatur
Parameter: Mischungsverhältnis PVC/Palatinol AH

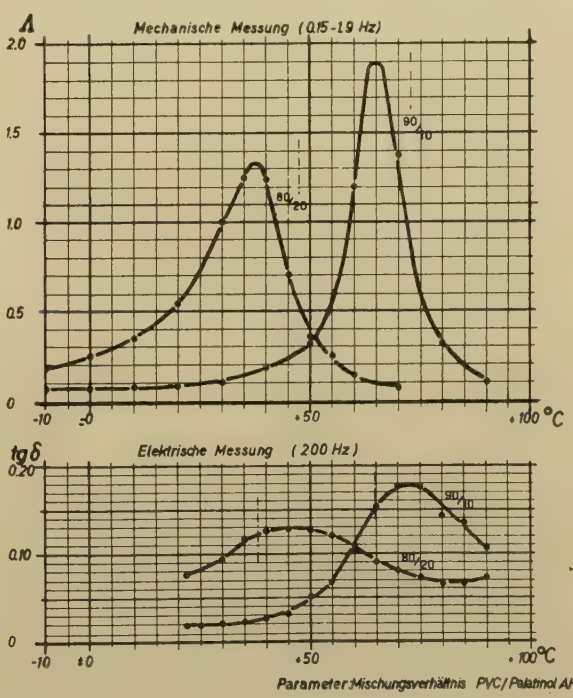


Abb. 7 Dämpfung zweier PVC-Weichmassen mechanisch (oben) und elektrisch (unten) gemessen als Funktion der Temperatur
Parameter: Mischungsverhältnis PVC/Palatinol AH

Menge Palatinol AH weichgemachtem PVC. Analog zu den Ergebnissen der DK- und $\text{tg } \delta$ -Messungen von Würstlin an den gleichen Massen verschiebt sich das G -Modul-Dispersionsgebiet und die Dämpfung mit zunehmendem Weichmachergehalt nach niedrigeren Temperaturen. Ein Vergleich

zwischen elektrischen und mechanischen Messungen ist aus Abb. 7 ersichtlich, das die Temperaturlage des Maximums zweier weichgemachter PVC-Massen einmal mechanisch bei 0,3 Hz und zweitens elektrisch bei 200 Hz zeigt.

Die Verschiebung des gleichen Maximums durch den Frequenzeffekt (und gegebenenfalls durch den Unterschied zwischen der Bewegung der dipol-behafteten Molekülteile im elektrischen Feld und derjenigen bei der makro-mechanischen Torsionsbewegung²⁾ beträgt 8–10° nach höheren Temperaturen bei höherer Frequenz.

Die mechanischen Messungen scheinen also auch für die Charakterisierung der Weichmachung ebenso geeignet zu sein wie die von Würstlin durchgeführten Versuche³⁾. Abb. 8 zeigt beispielsweise die G-Modul-Temperaturkurven für 3 verschiedene technische Weichmacher im gleichen Gewichtsverhältnis in PVC.

Die gezeigten Messungen stellen nur einen Teil des vorliegenden Materials dar, das an anderer Stelle veröffentlicht werden wird. Insbesondere sollen die aus den Kurven ersichtlichen weiteren Einzelheiten jetzt nicht diskutiert werden. Es scheint mir, daß die Messungen im Vergleich mit den erwähnten dielektrischen Untersuchungen ein gutes Beispiel für die von Müller in seinem Vortrag behandelte mechanische-dielektrische Analogie geben. Sie haben Ihnen ferner vermutlich gezeigt, daß die Methode gerade wegen ihrer experimentellen Einfachheit in gleicher Weise für die Gewinnung praktisch-technischer und molekular-physikalischer Erkenntnisse einigermaßen brauchbar erscheint.

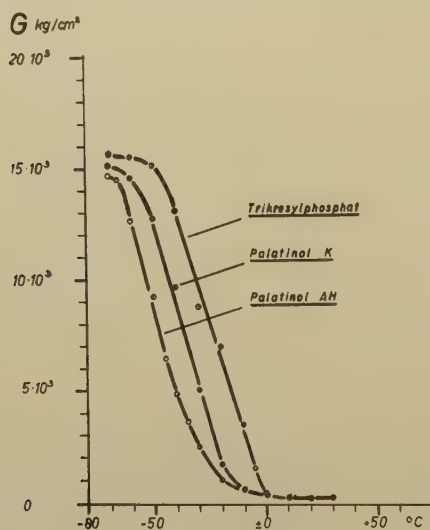


Abb. 8 Torsionsmodul von PVC-Weichmassen mit gleichen Mengen verschiedener Weichmacher als Funktion der Temperatur

²⁾ Vermutlich besteht kein großer derartiger Unterschied. Versuche mechanischer und dielektrischer Art gleicher Frequenz sind zwar noch nicht durchgeführt, aber im Gange. Der direkte Anschluß der mechanischen Werte bei niedriger Frequenz an die elektrischen bei höherer Frequenz scheint ohne grundsätzliche Differenz gegeben zu sein.

³⁾ Man hat bei den mechanischen Messungen den Vorteil, auch nichtpolare Substanzen (z. B. Polystyrol, Polyäthylen und Polyisobutylen) untersuchen zu können.

H. Kuhn (Basel). Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, die Ergebnisse der Torsionsversuche von W. Kuhn und O. Künzle⁴⁾ an vulkanisiertem Kautschuk zu erwähnen, welche im Gegensatz zu den Versuchen von Wolf und Schmieder bei konstanter Temperatur, aber verschiedenen Frequenzen durchgeführt wurden. Die Versuche an vulkanisiertem Kautschuk haben gezeigt, daß die aus der Größe der Dämpfung sich ergebende dynamische Viskosität bei gegebener Temperatur keine Konstante ist, sondern proportional der Torsionsschwingungsdauer ansteigt, oder, anders ausgedrückt, daß die Wärmeentwicklung, welche während einer einzelnen Schwingung stattfindet, unabhängig ist von der Schwingungsfrequenz, oder in noch anderer Formulierung, daß der Verlustwinkel unabhängig ist von der Frequenz.

Dieses bemerkenswerte Verhalten bei periodischen Deformationen läßt sich auf Grund des vorhandenen Relaxationszeitspektrums von Kautschuk verstehen, welches von W. Kuhn, O. Künzle und A. Preissmann⁵⁾ durch Analyse der von Brenschede⁶⁾ empirisch erhaltenen Fließkurve:

$$E(t) = \frac{b}{a + \ln t} \quad (1)$$

($E(t)$ Elastizitätsmodul zur Zeit t nach Anlegen der konstanten Belastung, a und b Konstanten) gefunden wurde. Es ergab sich, daß die Dichte $\frac{dE}{d\lambda}$ von Teilelastizitätsmodulen in den verschiedenen Bereichen der Relaxationszeit gegeben ist durch die Beziehung

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{b}{a^2 \lambda} \quad (2)$$

Wie die genannten Autoren zeigen konnten, folgt nun, daß eine Substanz, welche ein Relaxationszeitspektrum der Form (2) aufweist, bei einer periodischen Deformation ein Verhalten zeigen muß, wie es beim Kautschuk nach den erwähnten Versuchen tatsächlich gefunden worden ist. Insbesondere ergab sich für den Verlustwinkel φ die Beziehung⁷⁾

$$\tan \varphi = -\frac{\pi}{2a} \quad (3)$$

Die erwähnte Untersuchung veranschaulicht deutlich den praktischen Wert der Analyse des Relaxationsspektrums: aus dem Verhalten des Kautschuks bei der gewählten Art der Verformung (Fließenlassen bei konstanter Belastung) ließ sich das Relaxationsspektrum und daraus das elastisch-viskose Verhalten bei ganz anderer Verformungsart (periodische Torsionsbeanspruchung) ermitteln.

A. Sippel (Freiburg/Br.). Erfolgt die Torsionsschwingungsversuche von Herrn Wolf an Fäden bzw. Fasern oder anders geformtem Material, bzw. erfolgten sie an orientierten oder nicht orientierten Hochmolekularen? Handelte es sich um PC oder PCU?

⁴⁾ Kuhn W. und O. Künzle, *Helv. Chim. Acta* **30**, 839 (1947).

⁵⁾ W. Kuhn, O. Künzle u. A. Preissmann *Helv. Chim. Acta* **30**, 307, 464 (1947).

⁶⁾ W. Brenschede, *Kolloid-Z.* **104**, 1 (1943).

⁷⁾ Der Ausdruck in der ursprünglichen Arbeit⁶⁾ enthält einen Druckfehler.

K. Wolf (Ludwigshafen). Die Versuche wurden in der Mehrzahl der Fälle mit aus Folien geschnittenen Bändern von ca. 10×1 cm angestellt. Dicke meist unter 1 mm. Bei dem Polyvinylchlorid handelte es sich um normales, nicht nachchloriertes, emulsionspolymerisiertes PVC. Es wurde auf den Orientierungszustand geachtet und normalerweise nicht orientiertes Material verwendet.

H. Kuhn (Basel). Die Orientierung des molekularen Netzwerkes hat auf das elastisch-viskose Verhalten einen wesentlichen Einfluß, wie das z. B. aus den vorhin erwähnten Torsionsversuchen von W. Kuhn und O. Künzle hervorgeht. Es zeigte sich bei jenen Versuchen, daß die Dämpfung, welche bei konstant gehaltener Torsionsschwingungsfrequenz eintritt, mit zunehmender Dehnung der Kautschuklamelle abnimmt, die dynamische Viskosität sich also entsprechend verringert. Bei 20% Dehnung nimmt die Viskosität um ebenfalls etwa 20% ab und bei sehr starker Dehnung sinkt sie auf die Hälfte ihres Betrages im ungedehnten Versuchskörper. Dieses Verhalten wird von den Autoren so gedeutet, daß beim stark gedehnten Kautschuk die mehrheitlich parallel zueinander orientierten Molekülfäden besser übereinandergleiten können als die ineinanderverflochtenen Fäden im nicht gedehnten Material.

K. Wolf (Ludwigshafen). Verschiedene Orientierungszustände des gleichen Materials bewirken verschiedene Höhe der Dämpfungsmaxima. Die Temperaturlage der Maxima wurde in unseren bisherigen Versuchen in keinem Fall beeinflusst.

E. Jenckel (Aachen). Das Müllersche Verfahren ist sicher das schnellste, um die Relaxationszeit und vielleicht deren Verschmierung zu bestimmen. Es übertrifft in dieser Hinsicht, möchte ich glauben, auch die Bestimmung der Dämpfung von Torsionsschwingungen, die Herr Wolf erwähnte, und die wir ebenfalls durchgeführt haben⁸). Ich möchte jedoch in diesem Zusammenhang auf eine früher an Buna S angewandte Methode hinweisen, bei der das Abklingen der Spannung bei festgehaltener Verformung bestimmt wurde⁹). Es gelingt, die Gesamtspannung in 3 Teile zu zerlegen, die mit sehr verschiedener Geschwindigkeit abklingen. Aus der Temperaturabhängigkeit ergibt sich, daß eine dieser Teilspannungen, die am langsamsten abklingende, auf eine Entropieänderung beim Dehnen zurückzuführen ist, während die beiden anderen einer Energieänderung entsprechen. Aus den Abklingkurven der Spannung kann man die Relaxationszeit, ihre Verschmierung und ihre Temperaturabhängigkeit für 2 von diesen Teilspannungen angeben. Übrigens ist die hier verwandte Theorie der plastisch-elastischen Verformung, die mit mehreren Relaxationszeiten, die in sich wieder nach einer Gauß-Verteilung verschmiert sind, arbeitet, schon von E. Wiechert¹⁰) angegeben worden, jedoch offenbar wieder völlig vergessen worden.

F. H. Müller (Marburg). Die von Herrn Jenckel beim Buna-S angewandte Methode hat

⁸) E. Jenckel u. H. Hertog noch unveröffentlicht.

⁹) E. Jenckel u. J. Fühles, J. makromol. Chem. **1**, 203 (1943).

¹⁰) E. Wiechert, Wied. Ann. Phys. u. Chem. **50**, 335, 546 (1893).

auch ihr elektrisches Analogon. Die zeitliche Verfolgung einer Kondensator-Entladung muß grundsätzlich ebenfalls das ganze dielektrische Spektrum ergeben. Da kleine Änderungen der Kurve sich empfindlich auf die Analyse auswirken, war jedoch im elektrischen Falle eine ausreichende Genauigkeit nie zu erlangen.

Zu der Frage der Verwendung der Torsion wie bei Wolf und Schmieder möchte ich betonen, daß es bei der Wahl der Verformung ideal wäre, wenn man eine reine Scherung mit an allen Punkten der Substanz räumlich konstantem Schergeschwindigkeitsgefälle verwirklichen könnte. Jede mögliche Verformung hat irgendwelche Schwierigkeiten. Nach unseren Versuchen war bei der Torsion jedoch eine deutliche Verwaschung zu beobachten¹¹). Die der Drehachse nächstliegenden Teile haben ja fast die Schergeschwindigkeit null.

Zu Kuhn: Auch Nolles findet eine Änderung der Dämpfung bei vorbelasteter Probe.

W. Brenschede (Leverkusen). Das Relaxationszeitspektrum dient zur formalen Beschreibung des elastisch-viskosen Verhaltens dieser Körper. Der nächste Schritt wäre die molekulartheoretische Deutung eines solchen Spektrums. Nach früheren Untersuchungen¹²) über das Fließen unter konstanter Last zeigen vulkanisierte Kautschuke ein Relaxationszeitspektrum, das nach wachsenden Zeiten stetig abklingt. Dieses Abklingen der Spannungswerte versuchte ich seinerzeit zu deuten durch das Vorhandensein physikalischer Haftpunkte zwischen den Molekülketten von stark unterschiedlicher Lebensdauer. Bei sehr kurzzeitiger Beanspruchung werden alle Haftpunkte mit vergleichbarer oder längerer Lebensdauer in Funktion treten, bei langsamer Beanspruchung entsprechend weniger.

H. Kuhn (Basel). (Nachträgliche Bemerkung). Analoge Auffassungen wie sie von Herrn Brenschede in seiner eben erwähnten Arbeit¹²) zum Ausdruck gebracht wurden, sind auch schon vorhergehenden Veröffentlichungen von W. Kuhn zu entnehmen, in welchen darauf hingewiesen wird, daß bei hochmolekularen Stoffen eine große Streuung der Relaxationszeiten zu erwarten sei¹³) und daß das Auftreten eines ausgedehnten Relaxationszeitspektrums zustande komme als Folge davon, „daß verschieden gebaute Teile (der Fadenmoleküle des Kautschuks) ihre Brownsche Bewegung in der Substanz mit verschieden großer effektiver Geschwindigkeit ausführen“¹⁴).

Die Auffassung von W. Kuhn, welcher ich mich anschließen möchte, unterscheidet sich von derjenigen von Brenschede in folgender Beziehung: Im Sinne von W. Kuhn kommt der Relaxationsvorgang nicht, wie nach der Auffassung von Brenschede, allein durch ein allmähliches Verschwinden besonders ausgezeichneter Haftpunkte zustan-

¹¹) Dieser Beitrag zur Verschmierung (Scheinverschmierung) läßt sich allerdings rechnerisch weitgehend berücksichtigen.

¹²) W. Brenschede, l. c.

¹³) W. Kuhn, Z. angew. Chem. **52**, 289 (1939) insbes. S. 294.

¹⁴) W. Kuhn, H. Suhr und K. Ryffel, Helv. Chim. Acta **14**, 497 (1941) insbesondere S. 504. Siehe auch bereits W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936), insbes. S. 269; Z. Angew. Chem. **51**, 640 (1938), insbes. S. 644, 646, 647.

de; vielmehr haben wir uns vorzustellen, daß ein fortwährendes Verschwinden und gleichzeitig eine Neubildung von Haftpunkten stattfindet, indem ein herausgegriffenes Fadenmolekül im Verlaufe des Relaxationsvorganges an sehr vielen Stellen, bald mehr an diesen, bald mehr an jenen Fadenabschnitten, von der Umgebung daran verhindert wird, in eine wahrscheinlichere Gestalt überzugehen.

W. Brenschede (Leverkusen) (Entgegnung auf obige nachträgliche Bemerkung von H. Kuhn).

Diese Auffassung würde bedeuten, daß ein chemisch und polymer einheitlich gebauter Körper ein diskretes Relaxationszeitspektrum besitzen sollte. Irgendwelche Beobachtungen in dieser Richtung sind jedoch noch nie gemacht worden. Die von mir gegebene Erklärung über das Zustandekommen eines kontinuierlichen Spektrums ist jedoch nicht an eine chemische und polymere Uneinheitlichkeit gebunden.

H. Kuhn (Basel). Es erscheint uns unverständlich weshalb auf Grund der beschriebenen Auffassung in einem polymer einheitlichen Körper ein diskontinuierliches Relaxationszeitspektrum auftreten sollte. Vielmehr wäre nach jener Auffassung zu erwarten, daß sich das Relaxationszeitspektrum kontinuierlich erstreckt zwischen der Zeit, welche für den Ausgleich von Spannungen in kleinsten Fadenabschnitten beansprucht wird bis zur Zeit, welche für die Relaxation des Moleküls als Ganzes benötigt wird. (Vgl. hierzu auch meine untenstehende Bemerkung).

E. Jenckel (Aachen). Soll man wirklich annehmen, daß die Relaxationszeiten nicht um einen häufigsten Mittelwert (Maximum der Gauß-Verteilung) schwanken, sondern gleichmäßig ansteigend über das ganze Spektrum verteilt sind?

W. Brenschede (Leverkusen). Berechnungen von Kuhn, Künzle und Preißmann¹⁵⁾ zeigten, daß das Spektrum $dE/d\tau = f(\tau)$ nach den experimentellen Ergebnissen von Brenschede¹⁶⁾ durch die Funktion: $dE/d\tau = \text{const}/\tau$ dargestellt werden kann, also nach einer nach langen Zeiten abklingenden Hyperbel, und daß kein Maximum auftritt.

F. H. Müller (Marburg). Tatsächlich scheint beim Kautschuk kein enges Maximum im Relaxationsspektrum zu existieren. Die von uns dagegen an gewissen Substanzen, wie z. B. dem Acronal und den weichgemachten Kunststoffen, gemessenen Kurven lassen sich nur mit einem relativen schmalen Relaxations-Maximum erklären. Ich muß gestehen, daß wir seinerzeit selbst darüber erstaunt waren, daß es hochpolymere Stoffe gibt, die einen so engen Relaxations-Mechanismus zeigen.

Im übrigen muß die Verteilungsfunktion auch beim Kautschuk schließlich bei genügend kleinen Relaxationszeiten, also bei hohen Frequenzen, einmal irgendwie abbrechen, ein Maximum durchlaufen.

H. Kuhn (Basel). Die Verengung des Relaxationszeitspektrums bei der Weichmachung ist im Sinne der insbesondere von W. Kuhn in neuerer

Zeit entwickelten Vorstellungen über die Kautschukelastizität etwa folgendermaßen zu deuten: wenn wir zunächst ein nicht weichgemachtes Stück eines kautschukelastischen Stoffes betrachten und uns vorstellen, daß es gestreckt und bei konstanter Dehnung sich selbst überlassen werde, so tritt eine Abnahme der Spannung ein, welche damit verknüpft ist, daß die einzelnen Fadenteile in ihre natürliche Gestalt zurückkehren. Zuerst tritt eine Relaxation kurzer Fadenabschnitte ein, und später erstreckt sich das Zurückkehren in die natürliche Gestalt auf immer größere Fadenabschnitte, bis schließlich die gesamten Molekülfäden ihre normale Gestalt angenommen haben.

Die Geschwindigkeit des Zurückkehrens eines herausgegriffenen Fadenstücks in die natürliche Gestalt hängt von der Viskosität des Einbettungsmediums (im betrachteten Fall der Substanz selber) ab. Die Viskosität von Kautschuk ist nun bekanntlich sehr stark abhängig von der Größe des durch die Kautschukmasse zu bewegendenden Partikels oder Fadenstücks und nimmt etwa exponentiell mit dem Molekulargewicht desselben zu. Während daher kurze Fadenstücke relativ rasch in ihre natürliche Gestalt zurückkehren, erfolgt die Relaxation größerer Fadenabschnitte sehr langsam, verhältnismäßig viel langsamer, als in einem Medium von konstanter Viskosität. Die Spannung im betrachteten Kautschukstück nimmt daher zuerst relativ rasch ab (Relaxation kurzer Fadenstücke) später nach und nach sehr viel langsamer (Relaxation größerer Fadenabschnitte). Ein solcher zeitlicher Spannungsverlauf ist rein formal zu beschreiben durch ein ausgedehntes Relaxationszeitspektrum.

Im weichgemachten Kautschuk ist die Viskosität, welche auf die einzelnen Fadenstücke wirkt, zum Teil durch die Viskosität des Weichmachers gegeben, welche (insbesondere wenn es sich um eine niedermolekulare Substanz handelt) von der Größe des zu bewegendenden Partikels praktisch genommen unabhängig ist. Die für die Bewegung der einzelnen Fadenteile maßgebende Viskosität wird also nicht mehr so stark mit wachsender Größe dieser Teile zunehmen, wie im Falle des nichtweichgemachten Materials, so daß die größeren Fadenstücke nicht mehr so sehr viel langsamer in ihre natürliche Lage zurückkehren als die kürzeren Stücke. Dies muß, formal betrachtet, zu einer Verengung des Relaxationszeitspektrums führen.

F. H. Müller (Marburg). Die von uns über die Zusammenziehung des Relaxationsspektrums bei äußerer Weichmachung angestellten Überlegungen waren durchaus ähnlich.

Chr. Schmelzer (Heidelberg). Die von Herrn Müller erwähnte Abweichung vom Hookeschen Gesetz, gewissermaßen ein Analogon zu den dielektrischen Sättigungserscheinungen, kann bei Messungen der Dispersion des E-Moduls systematische Fehler hervorrufen. Diese lassen sich durch Bestimmung der Schwingungsdauer eines Torsionspendels als Funktion der Amplitude, beispielsweise in der von Herrn Wolf soeben geschilderten Anordnung, einigermaßen abschätzen. Es hat den Anschein, als ob die „Sättigungseffekte“ unter den bei Wolf und Schmelzer vorliegenden Versuchsbedingungen noch innerhalb der Fehlergrenzen lagen.

A. Smekal (Graz). Herr Müller betonte die Erscheinung der Kaltver Streckung, bei der die Streckung von einem bestimmten Ausmaß an in-

¹⁵⁾ W. Kuhn, O. Künzle und A. Preißmann, *Helv. Chim. Acta* **30**, 307, 464 (1947).

¹⁶⁾ W. Brenschede, *Kolloid-Z.* **104**, 1 (1943).

homogen wird und längs der stabförmigen Probe fortschreitet. Ein ähnliches Verhalten zeigt die plastische Dehnung gewisser Arten von metallischen Einkristallen, bei denen sich örtlich eine Einschnürung bildet, die ebenfalls längs des Stabes fortschreitet. Es wäre interessant zu erfahren, ob auch in diesem Falle die Analogie mit einem Zwei-Phasen-System anwendbar bleibt?

F. H. Müller (Marburg). Dieses analoge Verhalten fiel uns auch schon auf. Nachdem jedoch gemäß einem Briefwechsel mit Herrn Daev es der Gedanke nahelegt, auch die periodische Verformung bei Metalluntersuchungen anzuwenden, und Herr Daev es vermutet, daß hierdurch eine Klärung gewisser spezieller und heute noch nicht geklärter Eigentümlichkeiten im mechanischen Verhalten von Metallen, insbesondere Stahl, erzielt werden könnte, wundert mich dies nicht mehr. Es scheinen beim mechanischen Verhalten teils viel allgemeinere Züge der Materie eine Rolle zu spielen, als wir glauben (vgl. S. 140: George).

Wir haben uns auch gefragt, inwieweit tatsächlich der Phasenbegriff auf Verstrecktes und nicht Verstrecktes anwendbar ist, und glauben, dafür im Falle des PeCe ein Experimentum crucis angeben zu können. Kolloid-Z. 115, 121 (1949).

K. R. Goldstein (Berlin). Aus der Analogie zwischen der Kaltverstreckung der hochpolymeren Stoffe und der plastischen Verformung von Einkristallen haben wir 1944¹⁷⁾ unter Benutzung der röntgenographischen Ergebnisse von Brill eine Vorstellung über den Mechanismus der Kaltverstreckung entwickelt: Die durch starke zwischenmolekulare Kräfte zusammengehaltenen Rostebenen gleiten aneinander ab, bis Schubverfestigung eintritt; es folgt eine Verzerrung des Mizellarnetzes in die Verstreckungsrichtung. Hierdurch kommt die beobachtete hohe plastische Dehnung zustande, die unter Ausbildung von Einschnürungsstellen zu einer Verfestigung führt. Kaltverstreckbarkeit und hohe Festigkeit bei vergleichsweise niedrigem Molekulargewicht (10–20 000) sind nur denjenigen Kettenpolymeren eigen, bei denen mesomere Gruppen (Amid-, Ester-Gruppen u. a. m.) am Aufbau der Hauptkette beteiligt sind. Bei diesen mesomeren Kettenpolymeren wirken starke, gerichtete zwischenmolekulare Kräfte (nebenvalenter Typ nach F. H. Müller¹⁸⁾), und außerdem sind diese Makromoleküle noch hochsymmetrisch gebaut. In neuerer Zeit ist nun bekannt geworden, daß sich auch Kettenpolymere mit einem Molekulargewicht von 100–200 000 kaltverstrecken lassen (F. H. Müller). Das Ausmaß dieser Art plastischer Dehnung nimmt dabei vom Polystyrol über das Polyvinylchlorid zum Polyvinylidenchlorid zu. In der gleichen Reihenfolge nimmt aber auch der „kristalline“ Anteil des mechanisch nicht beanspruchten Materials (d. h. der Anteil der geordneten Bereiche an der Gesamtstruktur) bei diesen Polymeren zu. Diese Änderung in den physikalischen Eigenschaften ist in den Änderungen der Assoziation¹⁹⁾ vom Dispersionstyp zum polaren Typ begründet. Außerdem nimmt vom Polyvinylchlorid zum Polyvinylidenchlorid die Symmetrie zu^{18a)}. Dies ist für die Kalt-

verstreckbarkeit besonders wesentlich, da hierdurch die Ausbildung von Ebenen bevorzugter Kraftwirkung (Rostebenen) begünstigt wird.

F. H. Müller (Marburg). Ich bitte um Verzeihung, daß ich diese Arbeit, in der übrigens schon die Analogie zur Metallverstreckung besonders herausgestellt wurde, nicht gleich in meiner vorhergehenden Bemerkung erwähnte. Bei der Kaltverstreckung finden naturgemäß neben dem Einschnappen auch Gleitungen statt.

A. Matthes (Wolfen). Der Einschnürungseffekt am Perlon verschwindet mit der Einstellung des Feuchtigkeitsgleichgewichtes, dergestalt, daß nach Aufnahme der Feuchtigkeit die Verstreckung des Fadens gleichmäßig erfolgt.

K. R. Goldstein (Berlin). Aus Versuchen an im Exsikkator oder in der Wärme getrockneten Polyamid-Folien ist mir bekannt, daß völlig trockenes Polyamid sich nicht verstrecken läßt. Wasser wirkt als ein Quellmittel. Durch Zusatz eines Quellungs-mittels wird das Hineindreihen der geordneten Bereiche in die Zugrichtung erleichtert. Bei Anwesenheit von verhältnismäßig wenig Quellungs-mittel kommt der Verstreckungsvorgang daher leichter in Gang; er behält aber seinen besonderen durch das Abgleiten der Netzebenen verursachten Charakter bei. Ist viel Quellungs-mittel zugegen, so erfolgt das Hineindreihen leichter als das Abgleiten dieser Rostebenen, dadurch ähnelt der Verstreckungsvorgang der gequollenen und weichgemachten Polyamide mehr dem der Hydratzellulose (keine Einschnürungsstellen, Dehnung über den gesamten Faden¹⁹⁾).

F. H. Müller (Marburg) (nachträglich). Hier scheint mir eine Beobachtung am gereckten Polystyrol erwähnenswert. Man kann frisch gereckte Styroflexseide (Polystyrol) ca. 2–3% irreversibel (kaltver-)strecken. Nach einigen Monaten verliert sich diese Eigenschaft. Es könnte sein, daß beim Warmspritzen eine geringe Menge Monostyrol entsteht, das als Weichmacher wirkt und dieses geringe Strecken erlaubt. Durch Nachpolymerisation oder Verdunstung verschwindet dieses Monomere wieder. Eine andere Erklärung ist die, daß der Vorordnungszustand der Fadenmoleküle zunächst noch ein Weitergleiten erlaubt, im Laufe größerer Zeiträume aber Molekülsegmente sich derart umordnen, daß durch die weitergehende Verhakung nunmehr die Reißgrenze bei Zug erreicht ist, ehe Gleitung stattfinden kann.

E. Jenckel (Aachen). Im Hinblick auf die von Müller verlangte nicht homogene Verstreckung bei hinreichend tiefer Temperatur mögen einige Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen von Interesse sein. An gedehnten Folien von Astralon (Polyvinylchlorid + je 10% Maleinsäuremethyl- und -äthylester) wird zwischen gekreuzten Nicols ein Linienmuster unter 45° sichtbar, das etwa an die Gleitlinien von Metallen erinnert²⁰⁾. Das Muster verschwindet fast schlagartig, wenn die Streckung bei 65° oder höher vorgenommen wurde. Diese Temperatur dürfte der Einfriertemperatur

¹⁷⁾ W. Broser, K. Goldstein und H. E. Krüger, Kolloid-Z. 106, 187 (1944).

¹⁸⁾ F. H. Müller, Kolloid-Z. 108, 66 (1944).

^{18a)} F. Würstlin, Z. angew. Phys. 2, 131 (1950).

¹⁹⁾ Broser, Goldstein und Krüger, loc. cit. Abschnitt 25.

²⁰⁾ Abb. in E. Jenckel, Kunststoffe 40, 98 (1949).

entsprechen, die beim reinen Polyvinylchlorid 75° beträgt.

Das würde der Vorstellung von Herrn Müller zunächst gut entsprechen, jedoch muß man folgende Bedenken geltend machen:

1. An anderen Stoffen haben wir nicht die entsprechenden Beobachtungen machen können. Außerlich ähnliche Beobachtungen an Polyurethan möchten wir auf die hier vorhandenen Sphärolithe zurückführen²¹⁾.

2. Der „kritische Punkt“ der Müllerschen Theorie ist eine Gleichgewichtslage, bei der Einfriertemperatur handelt es sich jedoch um ein Geschwindigkeitsphänomen.

F. H. Müller (Marburg) (nachträglich). Der „kritische Punkt“ bei der Kaltver Streckung ist tatsächlich auch keine exakte Gleichgewichtslage. Man kann ihn ja nur durch Aufnahme von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen, also dynamisch, abtasten.

(Nachträglich): Wie bei allen Analogien wird man auch bei der „Quasi van der Waals-Gleichung“ der Kaltver Streckung vorsichtig sein müssen. Ich fand nur erstaunlich, daß man ohne großen Zwang überhaupt schon die bisher gezogenen Folgerungen erhalten konnte. (Man beachte insbesondere die mit molekularen und strukturbedingten Daten völlig verträglichen Größen der drei Korrekturkonstanten!)

E. Kordes (Jena). Betrachtet man die Doppelbrechung von Perlonfasern oder Borsten, so steigt diese, wie bereits verschiedene Forscher auch an anderen Faserarten beobachtet haben, sehr erheblich mit zunehmender Ver Streckung. Bei Perlonseiden konnte hierbei in Jena festgestellt werden, daß bei den üblichen Ver Streckungsgraden der Strahl mit größerer Lichtbrechung n'_y stets in Richtung der Faserachse schwingt und senkrecht dazu der mit kleinerer Lichtbrechung n'_a . Bei sehr schwach ver Streckten oder nur mit geringer Geschwindigkeit von der Düse abgezogenen Perlonseiden ist dagegen die Verteilung von n'_y und n'_a umgekehrt. Hier schwingt in Richtung der Faserachse n'_a . Es erfolgt also interessanterweise bei bestimmten geringen Ver Streckungsgraden eine Umkehrung der Orientierung von n'_y und n'_a .

Die oft auftretenden Knoten an Perlonfäden stellen vielfach nur unver Streckte Partien des Fadens dar. Nicht selten kann man daher im Polarisationsmikroskop folgende Beobachtung machen: Im Knoten selbst findet man $n'_y \perp$ und $n'_a \parallel$ zur Faserrichtung schwingend, also wie bei einem noch kaum ver Streckten Faden. Zu beiden Seiten des Knotens schwingen dagegen im dünn ausgezogenen Faden $n'_y \parallel$ und $n'_a \perp$ zur Faserrichtung, also umgekehrt wie im Knoten. Und an der Grenze zwischen dem Knoten und dem dünn ausgezogenen Faden schaltet sich nicht selten eine Partie ein, in der die Schwingungsrichtungen von n'_y und n'_a schräg zur Faserrichtung stehen, vielfach unter einem Winkel von etwa 45°. Zwischen senkrechten Nikols beobachtet man an diesen Stellen im Polarisationsmikroskop oft schräge, helle und dunkle Lamellen, die den Gleitpaketen bei gereckten metallischen Einkristallen ähnlich aussehen.

(Nachträgliche Ergänzung). Bisher wurden, soweit uns bekannt ist, die Fasern mit dem Polarisationsmikroskop stets nur senkrecht zur Längsachse der Fasern untersucht. Die in der Diskussionsbemerkung bereits erwähnten interessanten optischen Beobachtungen an Perlonseiden veranlaßten uns, auch Querschnitte von Perlonfasern zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden von Perlonborsten mit dem Mikrotom dünne Querschnitte angefertigt und diese wie Kristalldünnschliffe mit dem Polarisationsmikroskop untersucht. Bei den Borsten höherer Ver Streckungsgrade, die also bereits hohe Doppelbrechung zeigen, wurde bei den Querschnitten konoskopisch stets ein deutliches Interferenzbild beobachtet, das durchaus dem eines optisch zweiaxigen Einkristalls entsprach. Und zwar zeigte es einen spitzen Achsenwinkel mit optisch positivem Charakter, d. h. in der Faserrichtung lag die Schwingungsrichtung von n_y . Bei Querschnitten von sehr schwach ver Streckten Borsten wurde jedoch wegen der viel geringeren Doppelbrechung ein nur verschwommenes Interferenzbild mit großem optischen Achsenwinkel festgestellt und zwar von negativem Charakter. Also bestätigte auch das optische Interferenzbild die Umkehr der Verteilung von n'_a und n'_y bei zunehmender Ver Streckung.

Überraschend war vor allem die Feststellung, daß sich ver Streckte Perlonfasern optisch so verhalten, als ob sie Einkristalle wären. Und zwar erhielt man klare optische Achsenbilder schon bei solchen Ver Streckungsgraden, bei denen die Perlonborsten auf den Debye-Scherrer-Diagrammen erst beginnende Faserorientierung zeigten; offenbar genügt dieser Orientierungsgrad bereits um als Summeneffekt optisch ein den Einkristallen analoges Interferenzbild zu geben. Die kleinen kristallinen Bereiche ordnen sich also bei der Ver Streckung offenbar mehr oder weniger dreidimensional ein.

W. George (Washington USA) (Nachträglich). The papers presented here constitute a representative review of studies of the mechanical properties of polymeric solids which have been published prior to about 1949. The collection should be a valuable guide to continental workers denied ready access to the literature of the late war and early post war periods. While many portions of the collection have raised interesting points for discussion by the writer, time will only permit a formalization of two of these. These are most properly directed to you as organizer of the conference as well as an author.

1. It appears to the writer that many aspects of the mechanical behaviour of polymeric solids may profitably be regarded as properties of solid matter in general and hence at least roughly analogous to the behaviour of metals. In this regard it is interesting to note that the macroscopic appearance of unoriented cast polyamides exhibits a grain-like sub-structure which is grossly similar to that found in metallic solids²²⁾. The existence of crystallites, in such polymeric solids, is beyond question but Clark has shown the grain-like domain in Nylon is composed of randomly oriented crystallites whereas the metal crystallites are nearly completely aligned within a grain. Crystalline polymeric solids

²¹⁾ E. Jenckel u. E. Klein, Kolloid-Z. 118, 86 (1950).

²²⁾ Clark, G. L., M. H. Mueller and L. L. Stott, Ind. Eng. Chem. 42, 831 (1950).

surely exhibit a type of deformation mechanism which may grossly be classed as similar to a metallic deformation mechanism²³). Also, the fracture mechanisms in polymers appear to be quite similar in many respects to those present in metals²⁴).

2. The yield point phenomena commonly observed in mild steel tensile tests to be associated with the "drop of the beam" appears quite commonly in similar tests of polymeric solids. The author²⁵) in collaboration with Mr. J. W. Kauffman (now

²³) Kauffman, J. and W. George, J. Appl. Phys. **21**, 431 (1950).

²⁴) Kies, J. A., A. M. Sullivan and G. R. Irwin, J. Appl. Phys. **21** (1950).

²⁵) Kauffman, J. and W. George, Phys. Rev. **78** (A), 357 (1950).

at the University of Illinois) has shown that local necking in polyamide and polyethylene films exhibits a characteristic time interval between load application and response to the load by plastic flowing. This time interval appears quite analogous to one found in mild steel by Clark and Wood²⁶) except that in the case of the metal the magnitude of the delay time is approximately 10,000 times smaller than above observed in polymeric solids. Work soon to be published from this Laboratory shows these delay times in Nylon too very sensitive to H₂O concentration within the specimen. It appears that this type of study may clarify some of the problems of the "yield point" in general.

²⁶) Clark, D. S. and D. S. Wood, Trans. ASTM., **49**, 717 (1949).

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoffabrik Waldhof (Mannheim)

Quellung

Von A. Münster

Mit 25 Abbildungen

(Eingegangen am 8. April 1950)

Die meisten hochmolekularen Stoffe können größere Mengen von Flüssigkeit aufnehmen, ohne ihren Zusammenhalt und ihre Form zu verlieren. Diese sehr charakteristische Erscheinung wird als Quellung bezeichnet. Sie läßt für sich bereits auf den hochmolekularen Charakter des Stoffes und häufig (wenn die Quellung räumlich anisotrop erfolgt) auch auf die Gestalt der Makromoleküle schließen. Darüber hinaus ist sie von außerordentlicher praktischer Bedeutung; insbesondere die Probleme der Treibstofffestigkeit und der Weichmachung stehen damit in engem Zusammenhang.

Der Begriff der Quellung ist rein phänomenologisch und faßt Erscheinungen von physikalisch durchaus verschiedenem Charakter zusammen, nämlich

1. Die unbegrenzte Quellung,
2. die begrenzte Quellung infolge Entmischung binärer Systeme,
3. die begrenzte Quellung infolge Entmischung ternärer Systeme,
4. die begrenzte Quellung vernetzter Stoffe.

Zum tieferen Verständnis ist es notwendig, diese Typen scharf zu unterscheiden. Wir wollen sie daher im folgenden einzeln besprechen.

I. Unbegrenzte Quellung

Bei hinreichendem Überschuß von Flüssigkeit geht der gequollene Stoff schließlich homogen in Lösung. Die Quellung entspricht dann nicht einem Gleichgewicht, sondern ist nur kinetisch zu betrachten. Nähere Untersuchungen scheinen bisher darüber nicht durchgeführt worden zu sein. Bei

Anwendung geringer Flüssigkeitsmengen bleibt auch im Gleichgewicht äußerlich der Charakter der Quellung erhalten; das System (bzw. die kondensierte Phase) ist aber notwendig homogen und thermodynamisch mit einer konzentrierten Lösung identisch.

a) Experimentelle Methoden

Für die thermodynamische Untersuchung solcher Systeme kommt in erster Linie die direkte Messung des Dampfdruckes der flüchtigen Komponente in Betracht. Eine Anordnung mit einfachem Manometer hat Jenckel¹) beschrieben, während Gee und Treloar²) ein Differentialmanometer, für sehr niedrige Dampfdrucke ein McLeod-Manometer benutzen. Gee und Orr³) lassen die gequollene Substanz über den Dampfraum mit dem auf tieferer Temperatur befindlichen reinen Lösungsmittel kommunizieren. Eine ähnliche Anordnung hat G. V. Schulz⁴) verwendet. Die etwas unbehagliche Tatsache, daß hier innerhalb der Apparatur ein Temperaturgefälle auftritt, läßt sich umgehen, wenn man an Stelle des reinen Lösungsmittels die Lösung einer anderen Substanz in dem gleichen Lösungsmittel, deren Dampfdruck bekannt ist, verwendet. Diese Methode der „isothermen Destillation“, die ursprünglich auf

¹) E. Jenckel, Z. Naturforsch. **3a**, 290 (1948).

²) G. Gee u. L. R. G. Treloar, Trans. Farad. Soc. **38**, 147 (1942).

³) G. Gee u. W. J. C. Orr, Trans. Farad. Soc. **42**, 507 (1946).

⁴) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **184**, 1 (1939).

Signer⁵⁾ zurückgeht, ist von Gee und Treloar²⁾ sowie Gee und Orr³⁾ verwendet worden. Man kann auch die Geschwindigkeit der isothermen Destillation des reinen Lösungsmittels zur Messung benutzen⁶⁾. Durch Messung des Dampfdruckes bei verschiedenen Temperaturen werden nach bekannten Formeln der Thermodynamik Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie erhalten. Direkte kalorimetrische Messungen scheinen bisher nicht ausgeführt worden zu sein.

b) Theoretische Untersuchungen

Die Theorie der konzentrierten hochmolekularen Lösungen ist in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren behandelt worden. Wir können hier auf Einzelheiten nicht eingehen und verweisen auf die zusammenfassenden Darstellungen von Miller⁷⁾ und Münster⁸⁾. Für den relativen Dampfdruck der flüchtigen Komponente einer athermischen Mischung gilt nach Miller⁹⁾ und Guggenheim¹⁰⁾

$$\frac{p_2}{p_{02}} = \frac{N_2(N_2 + nN_1)^{\frac{1}{2}z-1}}{(N_2 + qN_1)^{\frac{1}{2}z}} = \frac{1 - N_1^*}{[1 - (n-q)N_1^*/n]^{\frac{1}{2}z}} \quad (1)$$

mit

$$qz = nz - 2n + 2 \quad (2)$$

für glatte oder verzweigte Ketten. Hier ist p_2 der Dampfdruck der Lösung, p_{02} der des reinen Lösungsmittels, n der Polymerisationsgrad, z die Koordinationszahl, N_1 die Zahl der hochpolymeren Moleküle, N_2 die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels und N_1^* der Volumenbruch des hochpolymeren Stoffes. Für die Verdünnungsentropie gilt nach den gleichen Autoren

$$\frac{\Delta s_2}{R} = - \left\{ \ln(1 - N_1^*) - \frac{z}{2} \ln \left[1 - \frac{2}{z} \left(1 - \frac{1}{n} \right) N_1^* \right] \right\} \quad (3)$$

wo R die Gaskonstante ist. Für konzentrierte Lösungen kann $1/n$ gegen 1 vernachlässigt werden (in verdünnten Lösungen ist dies, wie die Reihenentwicklung zeigt, nicht

der Fall). Die Verdünnungsentropie hängt dann nur vom Volumenbruch, aber nicht vom Polymerisationsgrad ab. Der Einfluß der Mischungswärme wurde von Orr¹¹⁾ und Guggenheim¹²⁾ berücksichtigt. Es hat sich gezeigt, daß in den bisher untersuchten Fällen die Übereinstimmung mit dem Experiment dadurch nicht verbessert wird; wir verzichten daher auf eine Wiedergabe der ziemlich komplizierten Formeln.

c) Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse von Dampfdruckmessungen an dem System Polystyrol-Benzol¹³⁾ und die aus Gl. (1) (für $z=6$) berechnete Kurve¹⁴⁾. Abb. 2 stellt das Gleiche für das System Kautschuk-Benzol²⁾ dar. Die Übereinstimmung darf als durchaus befriedigend bezeichnet werden. Eine wesentlich schärfere Prüfung der Theorie liefert der Vergleich der experimentellen und theoretischen Verdünnungsentropie. Er ist für das System Kautschuk-Benzol²⁾ in Abb. 3¹⁴⁾ durchgeführt. Die in verdünnten Lösungen auf-

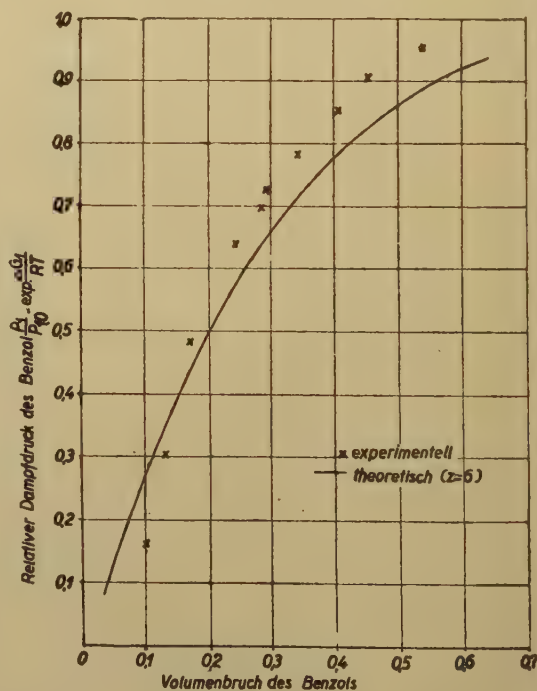


Abb. 1 Dampfdruck des Systems Polystyrol-Benzol¹⁴⁾

⁵⁾ R. Signer, Liebigs Ann. Chem. 478, 246 (1930).

⁶⁾ G. Gee, Trans. Farad. Soc. 36, 1162 (1940).

⁷⁾ A. R. Miller, The Theory of Solutions of High Polymers (Cambridge 1948).

⁸⁾ A. Münster, Kolloid-Z. 110, 58 (1948); 111, 190 (1948).

⁹⁾ A. R. Miller, Proc. Cambridge Phil. Soc. 39, 54 (1943).

¹⁰⁾ E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) 183, 203 (1944).

¹¹⁾ W. J. C. Orr, Trans. Farad. Soc. 40, 320 (1944).

¹²⁾ E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) 183, 213 (1944).

¹³⁾ E. C. Baughan, Trans. Farad. Soc. 44, 495 (1948).

¹⁴⁾ A. R. Miller, Kolloid-Z. 114, 149 (1949).

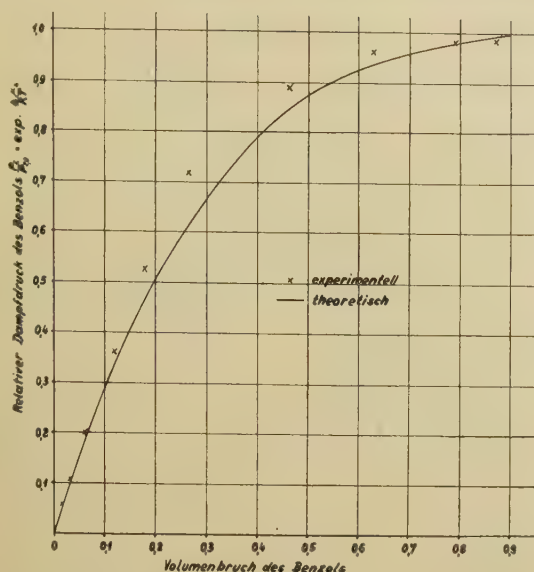


Abb. 2 Dampfdampfdruck des Systems Kautschuk-Benzol¹⁴⁾

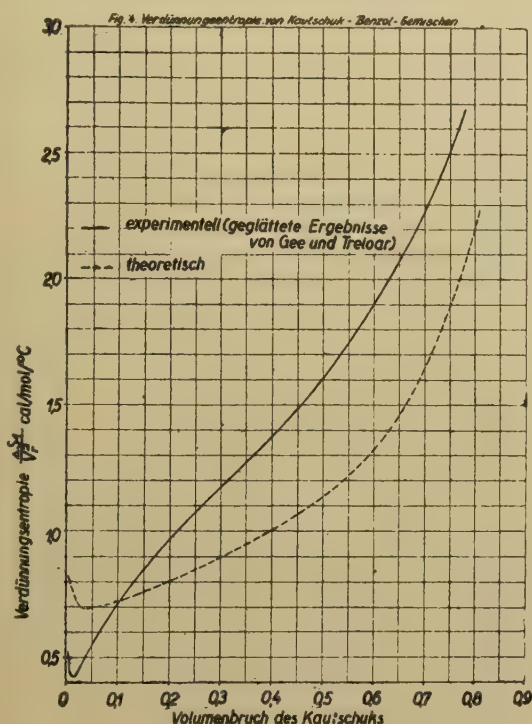


Abb. 3 Verdünnungsentropie des Systems Kautschuk-Benzol¹⁴⁾

tretenen Diskrepanzen brauchen uns in diesem Zusammenhang nicht zu beschäftigen (vgl. dazu Miller¹⁴⁾ und Münster¹⁵⁾). Bei höheren Konzentrationen wird die Gestalt der experimentellen Kurve von der Theorie im wesentlichen richtig wieder-

gegeben. Diese liefert jedoch systematisch zu niedrige Werte. Gee und Orr⁸⁾ haben vermutet, daß dies durch die Störung der geordneten Struktur des flüssigen Benzols (Parallellagerung der Ringe) bei der Absorption durch den Kautschuk bedingt ist. Für niedrigmolekulare Systeme wurde von Münster¹⁶⁾ durch statistische Rechnung gezeigt, daß ein solcher Effekt in der Tat einen positiven Term zur Verdünnungsentropie liefert. Die experimentellen Daten für das System Zyklohexan-Benzol¹⁷⁾ lassen sich auf diese Weise nahezu quantitativ wiedergeben. Die Messungen von G. V. Schulz⁴⁾ an Gelen aus Nitrozellulose-Azeton sind bisher vom Standpunkt der neueren Theorien nicht diskutiert worden. Es sprechen Gründe für die Annahme, daß für derartige Systeme die bisherigen Rechnungen nicht unwesentlich erweitert werden müssen.

II. Begrenzte Quellung infolge Entmischung binärer Systeme

Wenn bei Anwendung eines Überschusses von Flüssigkeit der hochpolymere Stoff nicht in Lösung geht, sondern das System auch im Gleichgewicht heterogen bleibt, spricht man von begrenzter Quellung. Wir haben dann also zwei Phasen, das mehr oder weniger stark gequollene Gel und eine praktisch von hochpolymerem Stoff freie Flüssigkeit. Man hat aus einem derartigen Verhalten gelegentlich auf eine durch Haupt- oder Nebenvalezen gebildete stabile Netzstruktur des hochpolymeren Stoffes geschlossen¹⁸⁾. In dieser Allgemeinheit ist ein solcher Schluß jedenfalls unzulässig. Die von den niedrigmolekularen flüssigen Gemischen her bekannten Entmischungserscheinungen bieten nämlich bei hochmolekularen Systemen ein Bild, das mehr oder weniger dem der begrenzten Quellung gleicht. Mit Vernetzung haben diese Erscheinungen naturgemäß überhaupt nichts zu tun. Wir wollen hier zunächst die Entmischung binärer Systeme betrachten.

a) Experimentelle Methoden

Solange man sich bei Systemen mit Mischungslücke im homogenen Gebiet befindet (d. h. im Anfangsstadium der Quel-

¹⁶⁾ A. Münster, Z. physik. Chem. (im Druck).

¹⁷⁾ G. Scatchard, S. E. Wood u. J. M. Mochel, J. Physic. Chem. **43**, 119 (1939).

¹⁸⁾ K. H. Meyer u. Mark, Hochpolymere Chemie **2** (Leipzig 1940).

¹⁹⁾ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie (Braunschweig 1941).

¹⁵⁾ A. Münster, Makromol. Chem. **2**, 227 (1948); **4**, 113 (1950).

lung), lassen sich darauf die unter Ia behandelten Methoden anwenden. Das Hauptinteresse beansprucht bei solchen Systemen jedoch die Festlegung der Entmischungskurve, d. h. des Zusammenhanges zwischen Temperatur und Konzentration, bei denen jeweils das System heterogen wird. Brönsted und Volqvartz²⁰⁾ haben solche Messungen an Polystyrol und verschiedenen Estern der Laurinsäure durchgeführt. In einem kleinen rotierenden Kolben wurde durch Verdampfen der benzolischen Lösung ein 0,05—0,005 mm dicker Polystyrolfilm erzeugt. Dann wurde in einem Thermostaten bei verschiedenen Temperaturen der betreffende Ester zugegeben und die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet (die dazu erforderliche Zeit betrug bis zu vier Wochen). Nach Abtrennung der flüssigen Phase wurde die von dem Film aufgenommene Flüssigkeitsmenge durch Wägung bestimmt. Jenckel¹⁾ bringt ein Gemisch von vorgegebener Zusammensetzung durch Erhitzen in einem Bad von Trikresylphosphat zur homogenen Lösung und beobachtet dann bei langsamer Abkühlung die Temperatur der beginnenden Trübung.

b) Theoretische Untersuchungen

Bezeichnen wir mit $\Delta\mu_2$ die Freie Energie der Verdünnung, so gilt für den kritischen Punkt

$$\frac{\partial \Delta\mu_2}{\partial N_1^*} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Delta\mu_2}{\partial N_1^{*2}} = 0.$$

Nach Einsetzen der statistisch berechneten Ausdrücke für $\Delta\mu_2$ lassen sich daraus Formeln für den kritischen Volumenbruch N_{1K}^* und die kritische Temperatur T_K ableiten. Dies ist von Flory²¹⁾ unter Benutzung seiner eigenen statistischen Theorie, von Scott²²⁾ mit der Theorie von Scott und Magat²³⁾, von Jenckel¹⁾ mit der Theorie von Münster²⁴⁾, von Münster²⁵⁾ mit der Theorie von Miller⁹⁾ und Guggenheim¹⁰⁾, durchgeführt worden. Die erhaltenen Formeln stimmen in allen wesentlichen Zügen überein, sie unterscheiden sich nur in Zahlenfaktoren und Gliedern höherer Ordnung. Auf der Grundlage der Millerschen Theorie ergibt sich

²⁰⁾ J. N. Brönsted u. K. Volqvartz, Trans. Farad. Soc. **35**, 576 (1939).

²¹⁾ P. J. Flory, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942).

²²⁾ R. L. Scott, J. Chem. Phys. **13**, 178 (1945).

²³⁾ R. L. Scott u. M. Magat, J. Chem. Phys. **13**, 172 (1945).

²⁴⁾ A. Münster, Z. Naturforschg. **1**, 311 (1946).

²⁵⁾ A. Münster, J. Polymer Sci. (im Druck).

$$N_{1K}^* = n^{-\frac{1}{2}} (2 - 8/z^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

und

$$T_K = -3 \frac{E}{R} \left[1 - \frac{z}{z-2} \left(\frac{2-8z^2}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (6)$$

wo E die (auf die unendlich verdünnte Lösung normierte) Wechselwirkungsenergie zweier benachbarter Bausteine verschiedener Fadenmoleküle (pro Mol) ist.

Aus Gl. (5) folgt, daß die kritische Konzentration im Gegensatz zu niedrig molekularen Systemen, bei sehr niedrigen Konzentrationen ($N_{1K}^* \approx 10^{-1} - 10^{-2}$) liegt. Die kritische Temperatur steigt nach Gl. (6) nur schwach mit dem Polymerisationsgrad an. Aus der ersten Folgerung ergibt sich weiter, daß in einiger Entfernung vom kritischen Punkt die flüssige Phase praktisch frei von hochpolymerem Stoff ist und somit die Entmischung in der Tat das Bild einer begrenzten Quellung bietet. In aller Strenge gilt dies als asymptotisches Grenzesetz für $n \rightarrow \infty$.

Die vollständige Berechnung der Entmischungskurve erfordert die Lösung des Gleichungssystems

$$\mu_{1a} = \mu_{1\beta}, \quad \mu_{2a} = \mu_{2\beta} \quad (7)$$

wo der Index α die flüssige Phase, β die Gelphase bezeichnet. Die Lösung dieser Gleichungen stößt auf sehr große Schwierigkeiten; in analytischer Form ist sie überhaupt nicht durchführbar. Von Gee²⁶⁾ wurde daher vorgeschlagen, das oben erwähnte Grenzesetz als Näherung für endliche n einzuführen. Damit entfällt die erste der Gl. (7) und die zweite reduziert sich auf

$$\Delta\mu_2 = 0. \quad (8)$$

Physikalisch bedeutet diese Gleichung das Verschwinden des osmotischen Druckes. Abgesehen von der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes liefert dieses Verfahren in der Tat brauchbare Resultate. Mit Benutzung der Millerschen Theorie erhält man für die Entmischungstemperatur T_E bei gegebenem Volumenbruch²⁵⁾

$$T_E = \frac{3}{2} \frac{z-2}{z} \frac{E}{R} N_1^{*2} \left\{ \ln(1 - N_1^*) - \frac{z}{2} \ln \left[1 - \frac{2N_1^*}{z} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (9)$$

Vom Standpunkt unseres Themas ist von größerem Interesse die Frage nach dem Grade der Quellung, den ein Nichtlösungsmittel bei gegebener Temperatur hervorruft. Definieren wir den Quellungsgrad der Gelphase in der üblichen Weise durch

²⁶⁾ G. Gee, Quart. Rev. Chem. Soc. **1**, 265 (1947).

$$Q = 1/N_1^* - 1 = \frac{N_2^*}{N_1^*} \quad (10)$$

so folgt aus Gl. (9) (wenn $1/n$ gegen 1 vernachlässigt wird)

$$\ln(1 + 1/Q) + \frac{z}{2} \ln \left[1 - \frac{2}{z} / (Q + 1) \right] + \frac{3z-2}{2} \frac{E}{z} \frac{1}{RT} / (Q + 1)^2 = 0. \quad (11)$$

Für geringe Quellungsgrade ($Q \ll 1$) ergibt sich daraus der einfache Zusammenhang:

$$Q = \left(1 - \frac{2}{z} \right)^{\frac{z}{2}} \exp \left(\frac{3z-2}{2} \frac{E}{z} \frac{1}{RT} \right). \quad (11a)$$

Man sieht daraus, daß die Zusammensetzung der Gelphase unabhängig vom Polymerisationsgrad ist, sofern es sich überhaupt um einen hochpolymeren Stoff ($n \gg 1$) handelt. Dieser Satz wurde bereits von Gee²⁷⁾ ausgesprochen. Betrachten wir die Quellungsresistenz eines hochpolymeren Stoffes, so ergibt sich, daß diese ebenfalls unabhängig vom Polymerisationsgrad ist und um so besser, je größer $-E$ ist (für die hier betrachteten Systeme ist stets $E < 0$).

Im Anschluß an Überlegungen von Hildebrand²⁸⁾, Scatchard²⁹⁾ und Gee³⁰⁾ können wir diese Aussage noch in eine für praktische Anwendungen geeignetere Form bringen. Es ist zunächst

$$E = \frac{1}{2} E_{11} + E_{22} - 2 E_{12} \quad (12)$$

wo E_{ij} ($i, j = 1, 2$) die auf den idealen Gaszustand bezogene Wechselwirkungsenergie ist. Setzen wir nun

$$E_{12} = \sqrt{E_{11} E_{22}} \quad (13)$$

so wird

$$|E| = (\sqrt{|E_{11}|} - \sqrt{|E_{22}|})^2. \quad (14)$$

E_{11} und E_{22} lassen sich durch die molaren Kohäsionsenergien ausdrücken gemäß

$$E_{11}' = \frac{1}{2} (z-2) n |E_{11}|, \quad E_{22}' = \frac{z}{2} |E_{22}| \quad (15)$$

wo E_{22}' mit der molaren Verdampfungswärme der Flüssigkeit L_2 zusammenhängt durch

$$E_{22}' = L_2 - RT. \quad (16)$$

Es wird daher

$$|E| = \left(\sqrt{\frac{2 E_{11}'}{(z-2)n}} - \sqrt{\frac{2 E_{22}'}{z}} \right)^2 \approx k' V_2 (\sqrt{e_1} - \sqrt{e_2})^2 \quad (17)$$

wo e_1 und e_2 die Kohäsions-Energiedichten sind, V_2 das Molvolumen der Flüssigkeit und k' einen Zahlenfaktor bezeichnet. Aus Gl. (11a) und (17) folgt

$$Q = A \exp [-k V_2 (\sqrt{e_2} - \sqrt{e_1})^2 / RT] \quad (18)$$

wo A und k Zahlenfaktoren sind. Die Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Differenz der Wurzeln aus den Kohäsionsenergiedichten wird somit durch eine Gaußsche Fehlerkurve dargestellt. Diese ist jedoch nur in soweit physikalisch realisierbar, als tatsächlich Entmischung eintritt, was z. B. für $E_{11} = E_{22} = E_{12}$ (athermische Mischung) nicht mehr zutrifft. Da e_1 für einen gegebenen hochpolymeren Stoff eine Konstante ist, gibt Gl. (18) direkt den Zusammenhang zwischen der Quellungsresistenz und der Kohäsionsenergiedichte der Flüssigkeit. e_1 läßt sich mit Hilfe von Gl. (8) bestimmen. Diese können wir schreiben

$$T \Delta s_2 = \Delta H_2. \quad (19)$$

Nun ist⁸⁾

$$\Delta H_2 = - \frac{3z-2}{2} \frac{E}{z} N_1^{*2} \approx k V_2 (\sqrt{e_2} - \sqrt{e_1})^2 N_1^{*2}. \quad (20)$$

Es wird daher

$$\sqrt{\frac{\varphi}{V_2}} = \sqrt{k} (\sqrt{e_2} - \sqrt{e_1}) \quad (21)$$

wo

$$\varphi = T \Delta s_2 / N_1^{*2} \quad (22)$$

ist. Die Auftragung von $(\varphi / V_2)^{\frac{1}{2}}$ gegen $e_2^{\frac{1}{2}}$ liefert daher unmittelbar k und e_1 . Eine strenge Gültigkeit der vorstehenden Beziehungen darf naturgemäß nicht erwartet werden; sie können aber vielleicht für qualitative Abschätzungen nützlich sein.

Der Einfluß der Polydispersität der Fadenmoleküle auf die Entmischungserscheinungen ist von Scott²²⁾ und Münster²⁵⁾ berücksichtigt worden. Beide kommen zu dem Ergebnis, daß Gl. (5) und (6) (bzw. die ihnen entsprechenden Beziehungen) auch für polydisperse Substanzen gelten, wenn man für n das Zahlenmittel der Polymerisationsgrade $\bar{n}$ einsetzt. Für die Entmischungskurve kann dies nur insoweit gelten, als die zu Gl. (9) führende Näherung anwendbar ist.

Stockmayer³¹⁾ hat kürzlich abgeleitet, daß der kritische Punkt nicht durch das Zahlenmittel der Polymerisationsgrade, sondern durch das Gewichts- und z -Mittel bestimmt wird. Das Original dieser Arbeit war dem Verfasser jedoch bisher nicht zugänglich. Tompa³²⁾ hat darauf hingewiesen, daß für polydisperse Gemische (Vielkomponentensysteme) der kritische Punkt eine et-

²⁷⁾ G. Gee, Trans. Faraday Soc. 38, 276 (1942).

²⁸⁾ J. H. Hildebrand, Solubility of Nonelectrolytes (New York 1936).

²⁹⁾ G. Scatchard, Chem. Rev. 8, 321 (1931).

³⁰⁾ G. Gee, Trans. Faraday Soc. 38, 418 (1942).

³¹⁾ W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 17, 588 (1949).

³²⁾ H. Tompa, J. Chem. Phys. 17, 1003 (1949).

was andere Bedeutung hat als für Zweikomponentensysteme. Für strenge Untersuchungen dürfte dieser Gesichtspunkt von Bedeutung sein.

c) Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Abb. 4 zeigt die Ergebnisse von Brönsted und Volqvartz²⁰⁾ an Gemischen von Polystyrol und Laurinsäure-Estern, Abb. 5,

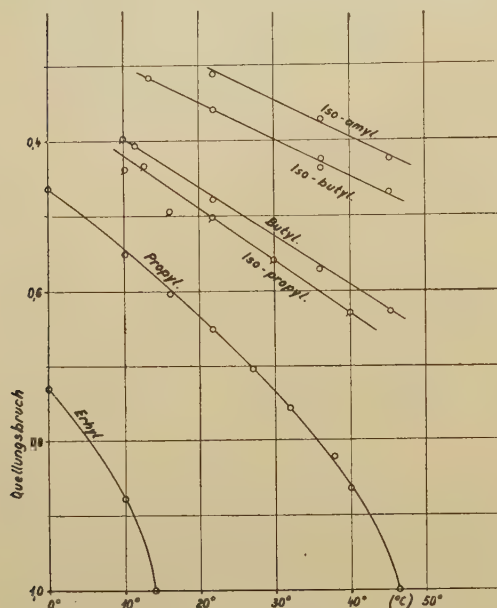


Abb. 4. Entmischungskurven der Systeme Polystyrol-Laurinsäureester nach Brönsted und Volqvartz²⁰⁾

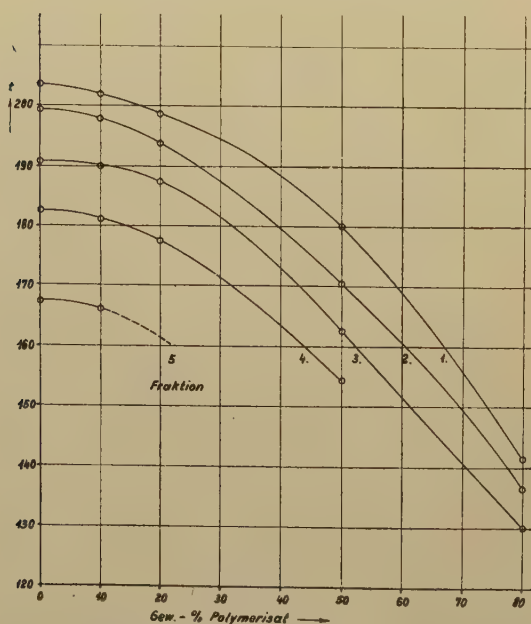


Abb. 5. Entmischungskurven der Systeme Polystyrol-Octadecylalkohol nach Jenckel¹⁾

die von Jenckel¹⁾ an Gemischen aus Octadecylalkohol und verschiedenen Polystyrolfraktionen. Man sieht daraus, daß die Aussagen der Gl. (5) und (6) zum mindesten qualitativ bestätigt werden. Die kritischen Punkte liegen in der Tat bei sehr niedrigen Konzentrationen und hängen nur wenig vom Polymerisationsgrad ab. In neuerer Zeit hat Jenckel³³⁾ allerdings Systeme gefunden, die ihren kritischen Punkt bei wesentlich höherer Konzentration haben, obwohl das Entmischungsdiagramm immer noch stark unsymmetrisch ist. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, daß die bisherigen Theorien die Beweglichkeit der Fadenmoleküle in verdünnten Lösungen unzureichend berücksichtigen. (Vgl. dazu¹⁴⁾ und ¹⁵⁾). In solchen Fällen wird naturgemäß auch die Näherung Gl. (8) problematisch. Dagegen haben Brönsted und Volqvartz²⁰⁾ gefunden, daß bei fast allen von ihnen untersuchten Systemen bei 20° C in der Gleichgewichtsflüssigkeit keine Spur des Hochpolymeren mehr nachzuweisen war: Hier ist also Gl. (8) sicherlich eine ausgezeichnete Näherung.

In Abb. 6 sind die Ergebnisse von Brönsted und Volqvartz an dem System Polystyrol-Propyllaurat der Übersichtlichkeit halber nochmals in anderer Form dargestellt, Abb. 7 zeigt zwei nach Gl. (9) berechnete theoretische Kurven. Man sieht, daß Kurve I im wesentlichen den gleichen Verlauf wie die experimentelle Kurve zeigt. Für einen gewissen Temperaturbereich geben Brönsted und Volqvartz einen empirischen analytischen Ausdruck für den Quellungsgrad, der im wesentlichen mit Gl. (11a) übereinstimmt. Die Entmischungskurve ist

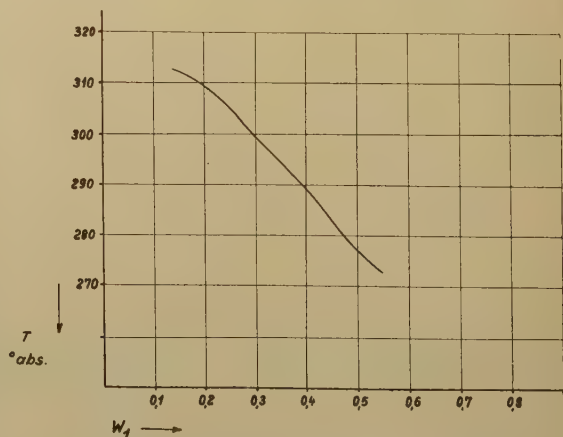


Abb. 6 Entmischungskurve des Systems Polystyrol-Propyllaurat nach Brönsted und Volqvartz²⁰⁾²⁵⁾

³³⁾ E. Jenckel, Vortrag auf der Tagung d. Gesellschaft Deutscher Chemiker (München 1949).

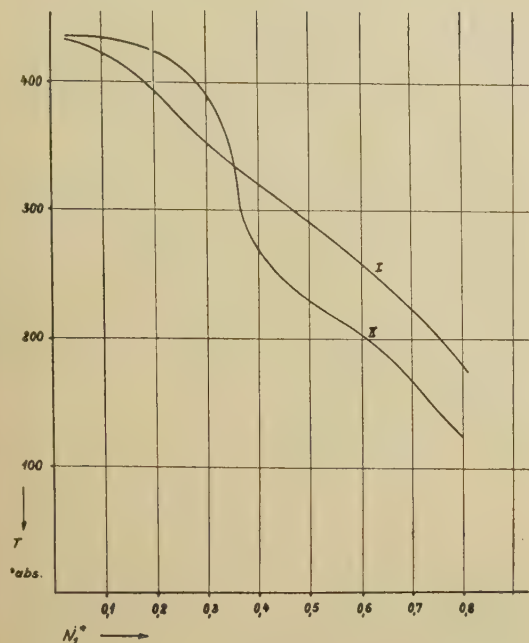


Abb. 7 Theoretische Entmischungskurve nach Gl. (11) ²⁵⁾
Kurve I: $z \rightarrow \infty$; Kurve II: $z = 4$.

nach Brönsted und Volqvartz mit Ausnahme der nächsten Umgebung des kritischen Punktes praktisch unabhängig vom Molekulargewicht. Die Gl. (18) ff. scheinen für unvernetzte Systeme bisher nicht geprüft worden zu sein. Wir werden bei vernetzten Systemen (für die analoge Beziehungen gelten) darauf zurückkommen. Zur Theorie von Stockmayer ³¹⁾ haben kürzlich Gavoret und Magat ³⁴⁾ einige Versuche mitgeteilt. Sie fallen zunächst scharfe Fraktionen von GRS*) in Toluol durch Zugabe von Äthanol. Daraus wird eine Eichkurve Molekulargewicht-Äthanolkonzentration am Trübungspunkt konstruiert. Dann werden Gemische von je zwei Fraktionen in gleicher Weise behandelt. Aus dem Trübungspunkt wird mit Hilfe der Eichkurve ein „experimentelles äquivalentes Molekulargewicht“ errechnet. Dieses liegt in der Tat dem Stockmayer'schen Wert am nächsten, während es insbesondere vom Zahlenmittel sehr stark abweicht. Die Identifikation des Trübungspunktes einer ternären Mischung mit dem kritischen Punkt einer binären Mischung erscheint jedoch nicht unbedenklich. Ihre Berechtigung bedarf jedenfalls genauer Nachprüfung.

³⁴⁾ G. Gavoret und M. Magat, J. Chem. Phys. 17, 999 (1949).

*) Mischpolymerisat aus 75% Butadien und 25% Styrol.

III. Begrenzte Quellung infolge Entmischung ternärer Systeme

Aus analogen Gründen wie bei binären Systemen kann die Erscheinung der begrenzten Quellung auch bei der Entmischung ternärer Systeme aus zwei niedrig molekularen Flüssigkeiten und einer hochmolekularen Komponente auftreten. Derartige Systeme sind hauptsächlich von Interesse, weil sie zur Fraktionierung hochpolymerer Fadenmoleküle nach dem Molekulargewicht dienen. Wir wollen diesen umfangreichen Problemkreis hier nicht behandeln, sondern uns auf die Diskussion der Zustandsdiagramme für $n \rightarrow \infty$ beschränken.

a) Experimentelle Methoden

Derartige Zustandsdiagramme sind für eine größere Zahl von Systemen mit Polystyrol als hochmolekularer Komponente von Brönsted und Volqvartz ³⁵⁾ ermittelt worden. Die Methodik war im wesentlichen die unter IIa beschriebene. Lediglich die Analyse der niedrig-molekularen Komponente erforderte besondere Maßnahmen. Die Gleichgewichtsflüssigkeit wurde in so großem Überschuß zugesetzt, daß ihre Zusammensetzung durch die Quellung praktisch nicht geändert wurde und eine nachträgliche Analyse sich erübrigte. Die Zusammensetzung der absorbierten Flüssigkeit wurde in den meisten Fällen (bei denen die Siedepunkte der flüssigen Komponenten weit auseinander lagen) durch fraktionierte Destillation bestimmt. In einem Falle (Äthyllaurat-Propyllaurat) wurde die absorbierte Flüssigkeit im Vakuum abdestilliert und ihre kritische Temperatur gegen ein Polystyrol, das an synthetischen Gemischen geeicht war, gemessen. Die kritischen Punkte (Faltenpunkte*) wurden mittels der höchstmolekularen Fraktionen durch Trübungstitration bestimmt. G. V. Schulz ³⁶⁾, der das System Polystyrol-Benzol-Methanol untersucht hat, hat den umgekehrten Weg eingeschlagen. Er analysiert die nur in geringer Menge vorhandene Gleichgewichtsflüssigkeit durch Dichtemessung und berechnet daraus die Zusammensetzung der absorbierten Flüssigkeit.

³⁵⁾ J. N. Brönsted u. K. Volqvartz, Trans. Farad. Soc. 36, 619 (1940).

³⁶⁾ G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. phys. Chem. (B) 46, 105 (1940).

*) d. h. die Punkte, an denen die koexistenten Phasen identisch werden.

b) Theoretische Untersuchungen

Die theoretische Behandlung ternärer Systeme erfordert (wenn die Polydispersität nicht berücksichtigt wird) die Lösung des Gleichungssystems

$$\mu_{1a} = \mu_{1\beta}, \quad \mu_{2a} = \mu_{2\beta}, \quad \mu_{3a} = \mu_{3\beta} \quad (23)$$

(Der Index 1 bezeichnet den hochmolekularen Stoff; 2 und 3 die niedrig-molekularen Komponenten). Die Schwierigkeiten sind hier naturgemäß noch viel größer als bei binären Systemen.

Verschiedene Autoren²²⁾²³⁾²⁷⁾³⁶⁾³⁷⁾ haben daher eine Näherung benutzt, bei der das niedrigmolekulare Gemisch als einheitliche Flüssigkeit von aus den Komponenten gemittelten Eigenschaften behandelt wird. Damit reduziert sich das Problem auf das leichter zugängliche einer binären Mischung. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß diese Näherung nur dann zulässig ist, wenn das niedrigmolekulare Gemisch in beiden Phasen nahezu die gleiche Zusammensetzung hat, und das ist sehr häufig nicht der Fall. Gee³⁸⁾ hat eine Theorie des osmotischen Druckes für ternäre Gemische entwickelt und diese auf das Problem der Löslichkeit angewandt³⁹⁾, indem er im Fällungspunkt (d. h. bei dem Mischungsverhältnis der niedrigmolekularen Komponenten, bei dem Entmischung eintritt und der hochpolymere Stoff als Gel ausfällt) den osmotischen Druck Null setzt. Daß diese Annahme (die bei Gee nur plausibel gemacht wird) tatsächlich korrekt ist, hat erst kürzlich Scott⁴⁰⁾ gezeigt. Streng genommen erhält man allerdings auf diese Weise nur den Faltenpunkt. Unter der Voraussetzung $n \rightarrow \infty$ sind die Gln. (24) für eine Reihe von Spezialfällen numerisch von Scott⁴⁰⁾ und Münster²⁵⁾ gelöst worden, so daß die betreffenden Zustandsdiagramme gezeichnet werden konnten. Dabei sind die Werte der auftretenden Energieparameter willkürlich gewählt worden, so daß diese Diagramme nur die Bedeutung von typischen Beispielen besitzen. Im Prinzip ist es natürlich möglich, unter Benutzung anderweitiger Messungen eine solche Lösung auch für konkrete Systeme durchzuführen und damit die Theorie direkt zu prüfen. Ob sich in Anbetracht der Unvollkommenheit der statistischen Ausdrücke für die thermodynamischen Funktionen der erforderliche Aufwand an Rechenarbeit lohnt, ist allerdings eine andere Frage.

Im Gegensatz hierzu ist es, wie Scott⁴⁰⁾ gezeigt hat, möglich, die Gleichungen für den Faltenpunkt analytisch zu lösen und dadurch wertvolle Aufschlüsse zu gewinnen. Insgesamt existieren nicht weniger als 12 Lösungen, von denen aber nur die wenigsten physikalische Bedeutung haben. Für $n \rightarrow \infty$ läßt sich der wichtigste Fall darstellen durch die Wurzeln der Gleichungen

$$1 - \frac{2}{n} \chi_{12} N_2^* - \frac{2}{n} \chi_{13} N_3^* + Q N_2^* N_3^* = 0 \quad (24^*)$$

$$N_1^* = 0 \quad (25)$$

Hier ist [unter Voraussetzung der Gl. (13)]

$$\chi_{23} = \frac{V_0}{RT} (\sqrt{e_2} - \sqrt{e_3})^2 \quad (26)$$

$$\chi_{12} = \chi_s + \frac{V_0}{RT} (\sqrt{e_1} - \sqrt{e_2})^2 \quad (27)$$

$$\chi_{13} = \chi_s + \frac{V_0}{RT} (\sqrt{e_1} - \sqrt{e_3})^2 \quad (28)$$

wo $\chi_s \approx 0,25$ ist und V_0 das (als gleich angenommene) Molvolumen der beiden Flüssigkeiten bedeutet. Ferner gilt (wieder unter Voraussetzung der Gl. (13))

$$Q = 4 \chi_s \chi_{23} \quad (29)$$

Von den Wurzeln der Gl. (24) haben physikalische Bedeutung nur diejenigen, die reell sind und innerhalb des Zustandsdiagramms liegen (d. h. $0 < N_2^*, N_3^* < 1$). Es können zwei, eine oder keine derartige Wurzeln existieren. Entsprechend können zwei, einer oder keine Faltenpunkte auftreten. Die wichtigsten Fälle sind die folgenden:

1. Beide Flüssigkeiten sind Lösungsmittel, d. h. $\chi_{12} < \frac{1}{2}$, $\chi_{13} < \frac{1}{2}$. Für $Q > 0$ existiert dann keine Wurzel**), wir haben in allen Richtungen vollständige Mischbarkeit, das System ist stets homogen. Der Fall $Q < 0$ ist nur möglich, wenn Gl. (13) versagt, was wahrscheinlich bei Anwesenheit stark polarer Komponenten eintritt. Der Faltenpunkt ist dann nicht mehr durch Gln. (24, 25) gegeben; wir wollen daher nicht näher darauf eingehen.

2. 2 ist ein Lösungsmittel, 3 ein Nichtlösungsmittel, d. h. $\chi_{12} < \frac{1}{2}$, $\chi_{13} > \frac{1}{2}$. Diese Art von Systemen wird für die Fraktionierung der Hochpolymeren benutzt. Unter der Voraussetzung, daß die beiden niedrigmolekularen Flüssigkeiten keine Mischungslücke

*) Die χ werden in der amerikanischen Literatur gewöhnlich mit μ bezeichnet. Wir verwenden dieses Symbol ausschließlich für die chemischen Potentiale.

**) Hier und im folgenden verstehen wir unter Wurzeln schlechthin nur die Wurzeln, die eine physikalische Bedeutung in dem oben erläuterten Sinne haben.

³⁷⁾ M. Magat, J. Chim. Phys. 46, 344 (1949).

³⁸⁾ G. Gee, Trans. Farad. Soc. 40, 463 (1944).

³⁹⁾ G. Gee, Trans. Farad. Soc. 40, 468 (1944).

⁴⁰⁾ R. L. Scott, J. Chem. Phys. 17, 268 (1949).

haben, existiert eine und nur eine Wurzel, die näherungsweise dem Trübungspunkt einer sehr verdünnten Lösung entspricht.

3. Beide Flüssigkeiten sind Nichtlösungsmittel, d. h. $\chi_{12} > \frac{1}{2}$, $\chi_{13} > \frac{1}{2}$. Wenn $Q > 0$ und

$$\chi_{12} + \chi_{13} - 1 < \chi_{23} < 2 \quad (30)$$

ist, existieren zwei Wurzeln, andernfalls (abgesehen von dem Fall, daß die Flüssigkeiten eine Mischungslücke besitzen) existiert keine Wurzel. Im erstenen Falle zerfällt das heterogene Gebiet in zwei Teilgebiete, die durch eine Zone vollständiger Mischbarkeit getrennt sind. Das besagt, daß ein Gemisch aus zwei Nichtlösungsmitteln, von denen jedes für sich nur mehr oder weniger stark quellend wirkt, als Lösungsmittel wirken und den hochpolymeren Stoff vollständig auflösen kann. Diese auch praktisch bedeutsame Aussage, die bereits Gee³⁹⁾ aus seinen Rechnungen abgeleitet hat, darf als eines der wichtigsten Ergebnisse der Theorie bezeichnet werden.

c) Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Wir zeigen zunächst einige experimentelle Diagramme nach Brönsted und Volqvartz³⁵⁾, und zwar in Abb. 8 für das System

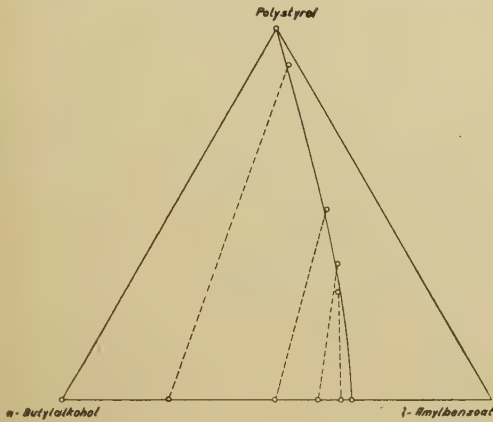


Abb. 8

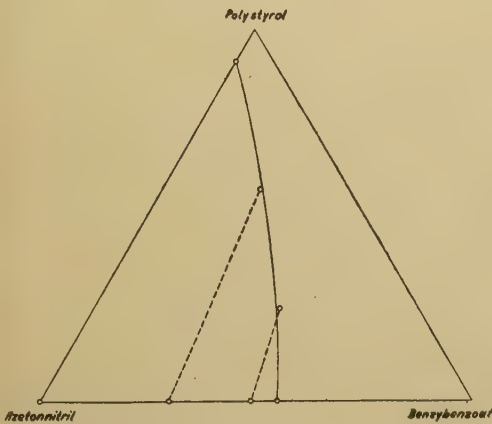


Abb. 9

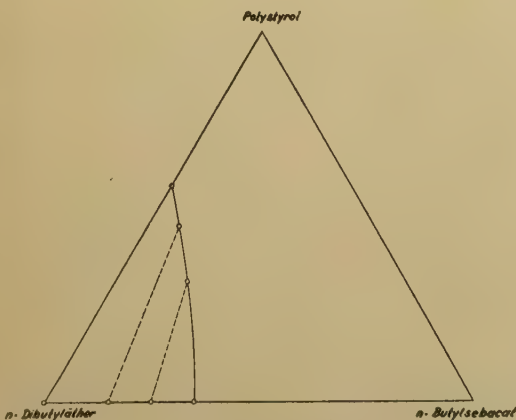


Abb. 10

Abb. 8, 9, 10 Experimentelle Entmischungsdiagramme nach Brönsted und Volqvartz³⁵⁾

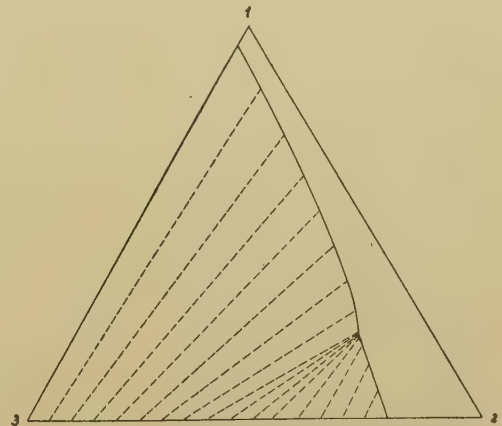


Abb. 11

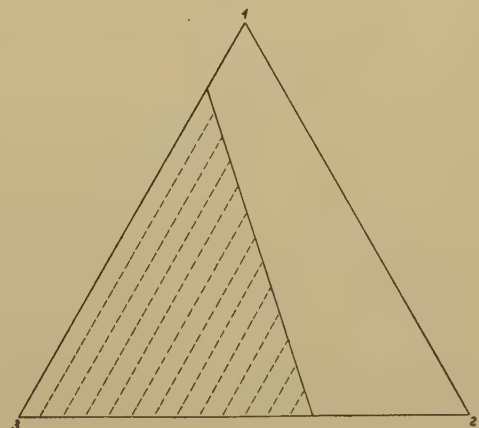
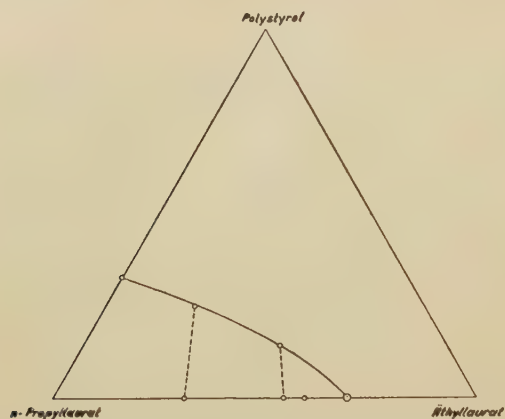


Abb. 12

Abb. 11, 12 Theoretische Entmischungsdiagramme nach Scott

Abb. 13 Experimentelles Entmischungsdiagramm nach Brønsted und Volqvartz³⁵⁾

Polystyrol - n - Butylalkohol - i. Amylbenzoat, Abb. 9 für Polystyrol-Azetonitril-Benzylbenzoat und Abb. 10 für Polystyrol-n-Dibutyläther-n-Butylsebacat. Dieser Typus scheint der häufigste zu sein; er entspricht dem obigen Fall 2 der Lösung der Gleichungen für den Faltenpunkt. Charakteristisch ist die Anreicherung des Fällungsmittels in der flüssigen Phase, bzw. des Lösungsmittels in der Gelphase, ferner die Verbreiterung des homogenen Gebietes nach unten. Abb. 11 und 12 stellen zwei von Scott⁴⁰⁾ für verschiedenes Quellungsvermögen des Fällungsmittels berechnete Diagramme dar: Sie geben, wie man sieht, alle wesentlichen Züge der experimentellen Diagramme richtig wieder. Bei dem System Polystyrol-n-Propyllaurat-Äthyllaurat (Abb. 13) haben Brønsted und Volqvartz³⁵⁾ gefunden, daß sich das homogene Gebiet nach oben verbreitert. Ein derartiges Diagramm ist von Münster²⁵⁾ unter der Annahme berechnet worden, daß sich

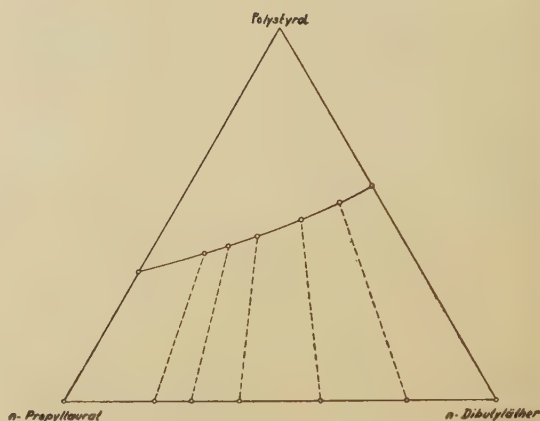


Abb. 15

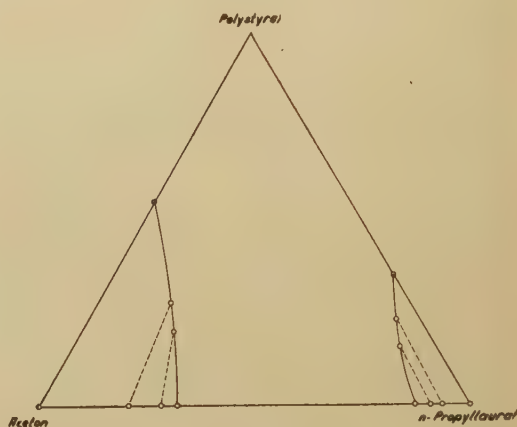
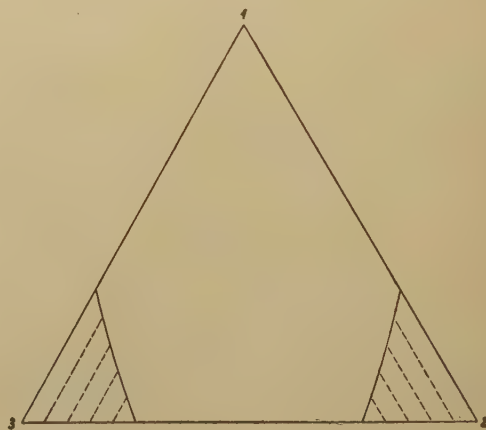


Abb. 16

Abb. 15, 16 Experimentelle Entmischungsdiagramme nach Brønsted und Volqvartz³⁵⁾Abb. 14 Theoretisches Entmischungsdiagramm nach Münster²⁵⁾Abb. 17 Theoretisches Entmischungsdiagramm nach Scott⁴⁰⁾

die beiden Flüssigkeiten sowie das Lösungsmittel und der hochpolymere Stoff athermisch mischen (Abb. 14). Bei dem gemessenen System dürfte wenigstens die erste dieser Annahmen mit einiger Annäherung erfüllt sein. Abb. 15 gibt das experimentelle

Diagramm für Polystyrol-*n*-Propyllaurat-*n*-Dibutyläther, Abb. 16 für Polystyrol-Azetone-*n*-Propyllaurat. Beide gehören zum Fall 3 der Faltenpunktgleichung; bei Abb. 15 existiert keine Lösung, bei Abb. 16 haben wir zwei Lösungen. Für diesen Fall hat Scott⁴⁰⁾ ein Diagramm berechnet (Abb. 17). Das System der Abb. 16 liefert das erste Beispiel dafür, daß ein Gemisch von zwei Nichtlösungsmitteln als Lösungsmittel wirkt. Gee³⁹⁾ hat für verschiedene synthetische Kautschuksorten nicht weniger als sechs derartige Kombinationen aufgefunden. Weitere Fälle sind für Nitrozellulose⁴¹⁾ und Glyphtal⁴²⁾ beschrieben worden. Der erwähnte Satz wird also durch ein sehr umfangreiches experimentelles Material bestätigt.

IV. Begrenzte Quellung infolge Vernetzung

Hochpolymere Stoffe mit vernetzter Struktur können, wenn von chemischen Eingriffen abgesehen wird, nur begrenzte Quellung zeigen. Die hierbei vorliegenden Verhältnisse sind in neuerer Zeit besonders gründlich an Vulkanisaten von natürlichem und künstlichem Kautschuk studiert worden. Wir wollen diese daher in erster Linie betrachten. Bei derartigen Systemen interessiert vor allem der Quellungsgrad in seiner Abhängigkeit von der Natur der quellenden Flüssigkeit, vom Vernetzungsgrad, vom äußeren Druck, von der Dehnung und von der Temperatur.

a) Experimentelle Methoden

Versuche über die Quellung von vulkanisiertem Kautschuk in zahlreichen Flüssigkeiten haben Whitby u. M.⁴³⁾ ausgeführt. Die Hauptschwierigkeit besteht dabei darin, daß der oxydative Abbau des Kautschuks die Einstellung eines Gleichgewichtes verhindert. Dies wurde von den Autoren nicht berücksichtigt. Die Resultate sind daher erst nach entsprechenden Korrekturen für die Diskussion verwendbar und nicht übermäßig genau. Ferner muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß der Kautschuk keine Bestandteile enthält, die sich in der Gleichgewichtsflüssigkeit lösen. Für vernetzte Polystyrole sind die Probleme solcher Messungen eingehend von Boyer und Spencer⁴⁴⁾ erörtert worden.

Gee⁴⁵⁾ hat die Abhängigkeit der Quellung vom Vernetzungsgrad bei vulkanisiertem Kautschuk für verschiedene Flüssigkeiten untersucht. Die erwähnte Schwierigkeit wurde durch Arbeiten unter Stickstoff umgangen. Um den Vernetzungsgrad zu bestimmen, wurde ein Kautschukstreifen durch ein Gewicht gedehnt, sein Quellungsgleichgewicht mit Petroläther eingestellt und die Dehnung am Abstand zweier Bezugspunkte gemessen. Das zwischen diesen liegende Stück des Streifens wurde herausgeschnitten und sein Gehalt an Petroläther bestimmt. Aus diesen Daten ließ sich nach der unter b) angegebenen Formel der Vernetzungsgrad berechnen. In gleicher Weise wurde der Zusammenhang zwischen Quellung und Dehnung untersucht⁴⁵⁾. Im Anschluß an die beschriebenen Operationen wurde das herausgeschnittene Stück nochmals in die Flüssigkeit gebracht und die Quellung im ungedehnten Zustand bestimmt. Schließlich wurde das Trockengewicht nach Verdampfen der Flüssigkeit im Vakuum erhalten.

Um im Gleichgewicht geringere Quellungsgrade zu erhalten, muß auf das Gel ein Druck ausgeübt werden, der seinem Wesen nach ein osmotischer Druck ist, aber gewöhnlich als Quellungsdruck bezeichnet wird. Er ist bekanntlich von Posnjak⁴⁶⁾ direkt gemessen worden; doch ist diese Methode, wie kürzlich wieder Breitenbach und Frank⁴⁷⁾ gefunden haben, zu ungenau, um Unterlagen für eine quantitative Behandlung zu liefern. Wesentlich bessere Resultate liefert die von Boyer⁴⁸⁾ angegebene „Entquellungsmethode“. Sie beruht thermodynamisch auf dem gleichen Prinzip wie die Methode der isothermen Destillation bei der unbegrenzten Quellung (s. Ia), indem auch hier die Aktivität der Gleichgewichtsflüssigkeit durch Zusatz eines gelösten Stoffes erniedrigt wird. Nur erfolgt die Kommunikation hier nicht über den Gasraum, sondern durch unmittelbaren Kontakt. Die Moleküle des gelösten Stoffes müssen daher so groß sein, daß sie in das Netzwerk nicht eindringen können.

Breitenbach und Frank⁴⁶⁾, die die Methode bei der Untersuchung vernetzter Polystyrole verwendet haben, benutzen zu diesem Zweck unvernetzte Polystyrole, deren osmotischer Druck gemessen war. Durch

⁴¹⁾ Mardles, J. Soc. Chem. Ind. 42 127 (1923).

⁴²⁾ Palit, J. Indian Chem. Soc. 19, 253 (1942).

⁴³⁾ G. S. Whitby, A. B. A. Evans u. D. S. Pasternak, Trans. Farad. Soc. 38, 269 (1942).

⁴⁴⁾ R. F. Boyer u. R. S. Spencer J. Polymer Sci. 3, 97 (1948).

⁴⁵⁾ G. Gee, Trans. Faraday Soc. 42B, 33 (1946).

⁴⁶⁾ E. Posnjak, Kolloid-Beih. 12, 417 (1912).

⁴⁷⁾ J. W. Breitenbach u. H. P. Frank, Monatsh. Chem. 79, 531 (1948).

⁴⁸⁾ R. F. Boyer, J. Chem. Phys. 13, 363 (1945).

Messung der Temperaturabhängigkeit des Quellungsdruckes bzw. der Freien Energie der Verdünnung wurden Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie erhalten.

b) Theoretische Untersuchungen

Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen Gel und reiner Flüssigkeit lautet (wenn beide unter gleichem Druck stehen)

$$\Delta\mu_2 = 0 \quad (31)$$

Bei Verwendung des Entropieausdruckes Gl. (3) kann diese Gleichung nur für bestimmte Flüssigkeiten (näherungsweise) erfüllt sein (nämlich für diejenigen, bei denen Entmischung auftritt). Damit (31) streng und allgemein gilt, muß daher für Netzwerke ein zusätzlicher Entropieeffekt angenommen werden. Die Ursache desselben ist leicht zu übersehen. Die bei der Quellung auftretende Volumenzunahme bewirkt eine Streckung der sonst infolge ihrer inneren Beweglichkeit mehr oder weniger verknäuelten Kettenteile. In ganz analoger Weise wie bei der elastischen Dehnung von ungequollenem Kautschuk wird dadurch die Zahl der möglichen Anordnungen und damit die Entropie vermindert. Dieser Effekt ist zum ersten Male von Flory und Rehner⁴⁹⁾ berechnet worden. Später haben Kuhn u. M.⁵⁰⁾ sowie Hermans⁵¹⁾ eine Formel angegeben, die einen wesentlich höheren Wert für die Netzwerkentropie liefert. In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat Flory⁵²⁾ seine frühere Rechnung verfeinert und gelangt zu einem Ausdruck, der einen zwischen den beiden anderen liegenden Wert ergibt.

Danach ist die athermische Verdünnungsentropie

$$\frac{\Delta S_2}{R} = -[\ln(1 - N_1^*) + N_1^*(1 - 2/Zf) + N_1^{*\frac{1}{3}}/Z] \quad (32)$$

mit

$$Z = \frac{M_c}{\varrho V_2} \quad (33)$$

Hier ist f die Zahl der durch eine Verknüpfungsstelle verbundenen Ketten, ϱ die Dichte des Hochpolymeren, V_2 das Molvolumen des Quellungsmittels und M_c das Molekulargewicht der zwischen zwei Verknüpfungsstellen liegenden Kette. M_c ist somit ein Maß für den Vernetzungsgrad; es ist

umso größer, je kleiner der letztere ist. Dabei ist angenommen, daß keine freien Kettenenden vorliegen. Auf die für diesen Fall notwendigen Korrekturen⁵³⁾ wollen wir hier nicht eingehen. Setzen wir für die Verdünnungswärme

$$\Delta H_2 = a N_1^{*2} \quad (34)$$

und führen (in Analogie zu Gl. (26) ff.) eine Größe

$$\chi = \chi_s + \frac{a}{RT} \quad (35)$$

ein, so können wir die Freie Energie der Verdünnung schreiben

$$\Delta\mu_2 = RT[\ln(1 - N_1^*) + N_1^*(1 - 2/Zf) + N_1^{*\frac{1}{3}}/Z + \chi N_1^{*2}] \quad (36)$$

Diese Formeln unterscheiden sich von den älteren, von Flory und Rehner⁴⁸⁾ angegebenen nur durch den Term $2/Zf$, der bei geringem Vernetzungsgrad nicht sehr ins Gewicht fällt. [Bei den Versuchen von Gee⁴⁴⁾ über die Abhängigkeit der Quellung vom Vernetzungsgrad ist $M_c \approx 10^3 - 10^4$]. Da überdies die experimentellen Daten nur auf Grund der älteren Formeln diskutiert wurden, wollen wir diesen Term im folgenden nicht mehr berücksichtigen. Daß die allgemeine Erfüllung der Gl. (31) in der Tat durch den zusätzlichen Entropieeffekt ermöglicht wird, zeigt anschaulich die von Scott und Magat⁵³⁾ stammende Abb. 18.

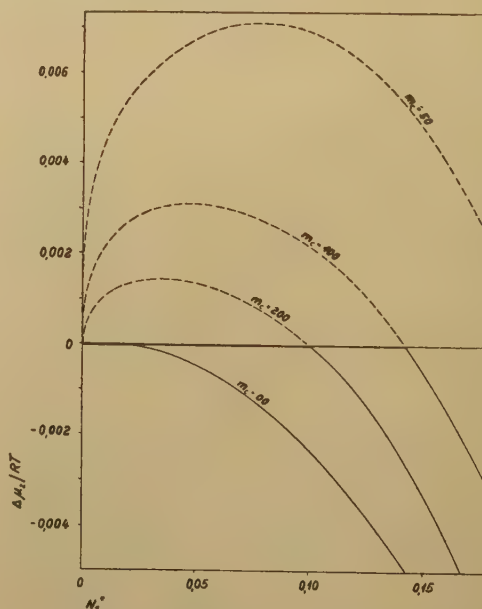


Abb. 18 Theoretischer Zusammenhang zwischen Vernetzungsgrad und Freier Energie der Verdünnung⁵³⁾

⁴⁹⁾ P. J. Flory u. J. Rehner, J. Chem. Phys. 11, 521 (1943).

⁵⁰⁾ W. Kuhn, R. Pasternak u. H. Kuhn, Helv. chim. Acta 30, 1705 (1947).

⁵¹⁾ J. J. Hermans, Trans. Faraday Soc. 43, 591 (1947).

⁵²⁾ P. J. Flory, J. Chem. Phys. 18, 108 (1950).

⁵³⁾ R. L. Scott u. M. Magat, J. Polymer. Sci. 4, 555 (1949).

Führen wir wieder den durch Gl. (10) definierten Quellungsgrad Q ein, so können wir (36) schreiben:

$$\Delta\mu_2 = RT \left[\ln(1+1/Q) - (Q+1)^{-1} - \chi(Q+1)^{-2} - \frac{\rho V_2}{M_c} (Q+1)^{-\frac{1}{3}} \right] \quad (37)$$

Um die Abhängigkeit des Quellungsgrades vom Quellungsmittel zu untersuchen, ist es nützlich, im Anschluß an die früheren Überlegungen (IIb) zu setzen

$$Q = kV_2 (\sqrt{e_2} - \sqrt{e_1})^2 \quad (38)$$

Kombinieren wir jetzt die Gl. (31), (37) und (38), so erhalten wir wieder für $Q \ll 1$ exakt, für größere Q noch mit einiger Annäherung eine Gaußsche Fehlerkurve, wenn wir Q gegen $(kV_2)^{\frac{1}{2}} (\sqrt{e_2} - \sqrt{e_1})^2$ auftragen. Bezeichnen wir das Maximum derselben mit Q_{max} , so liefert eine Auftragung von

$$\left[\frac{1}{V_2} \ln \frac{Q_{max}}{Q} \right]^{\frac{1}{2}}$$

gegen $e_3^{\frac{1}{2}}$ die Kohäsionsenergiedichte des Hochpolymeren, da für $Q = Q_{max}$ $e_1 = e_2$ gilt⁵⁴).

Die Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Vernetzung können wir durch die aus (31) und (37) folgende Beziehung

$$\ln(1+1/Q) - (Q+1)^{-1} - \chi(Q+1)^{-2} = \frac{\rho V_2}{M_c} (Q+1)^{-\frac{1}{3}} \quad (39)$$

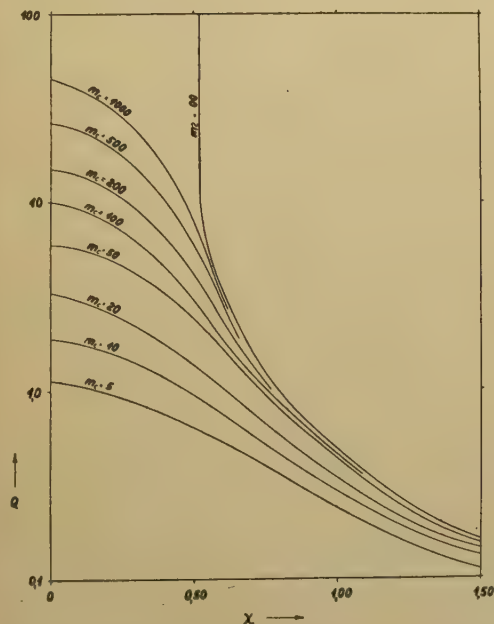


Abb. 19 Zusammenhang zwischen Quellungsgrad und Vernetzungsgrad nach Gl. (39)⁵³

darstellen. Abb. 19 gibt eine Darstellung dieses Zusammenhanges nach Scott und Magat⁵³.

Wenn eine Probe des trockenen ungedehnten Hochpolymeren die Länge l_0 hat, so gilt bei Quellung und Dehnung auf die Länge l ⁴⁹)

$$\Delta\mu_2 = RT \left[\ln(1 - N_1^*) + N_1^* + \chi N_1^{*2} + \frac{\rho V_2}{M_c} \frac{l_0}{l} \right] \quad (40)$$

und für die elastische Spannung unter diesen Bedingungen

$$\tau = \rho q RT \left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2 N_1^*} \right) / M_c \quad (41)$$

wo q der Querschnitt der trockenen ungedehnten Probe ist. Sowohl Gl. (39) wie Gl. (41) kann zur Bestimmung von M_c verwendet werden. Der letztere Weg ist zwar experimentell umständlicher, hat aber den Vorteil, daß er nicht die Kenntnis der Größe χ benötigt. Den Einfluß der Dehnung auf das Quellungsgleichgewicht erhalten wir aus (31) und (40). Führen wir wieder Q ein, so ergibt sich

$$\ln(1+1/Q) - (Q+1)^{-1} - \chi(Q+1)^{-2} = \frac{\rho V_2}{M_c} \frac{l_0}{l} \quad (42)$$

Der Quellungsdruck P berechnet sich in bekannter Weise aus der Gleichung

$$P V_2 = \Delta\mu_2 \quad (43)$$

(V_2 ist hier das partielle Molvolumen).

c) Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Die Messungen von Whitby u.M.⁴³) über die Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Natur der Flüssigkeit sind nach Extrapolation auf die Zeit $t=0$ von Gee⁵⁴) ausgewertet worden. Die Kohäsionsenergiedichte des vulkanisierten Kautschuks wurde nach der unter b) beschriebenen Methode bestimmt und ergab sich zu 63,7 cal/ccm (Abb. 20). Abb. 21 zeigt die Auftragung von Q gegen $\sqrt{V_2} (\sqrt{e_2} - 7,98)$. Man sieht, daß das Quellungsvermögen einer großen Zahl chemisch ganz verschiedener Stoffe sich in der Tat ausgezeichnet durch eine einzige Glockenkurve darstellen läßt. Eine ähnlich gute Übereinstimmung ergab sich auch für Buna S. Bei Thiokol F ist die Streuung schon bedeutend größer, und für Buna N und Thiokol RD lassen sich die Ergebnisse überhaupt nur durch mehrere Kurven (z.B. eine für Ester, eine für Ketone, eine für Nitrile) darstellen. Dabei handelt es sich hier nur um aliphatische Verbindungen. Für aromatische Flüssigkeiten liegen die Ergebnisse schon beim Naturkautschuk auf einer anderen Kurve.

⁵⁴) G. Gee, Adv. Colloid Sci. 2, 145 (1945).

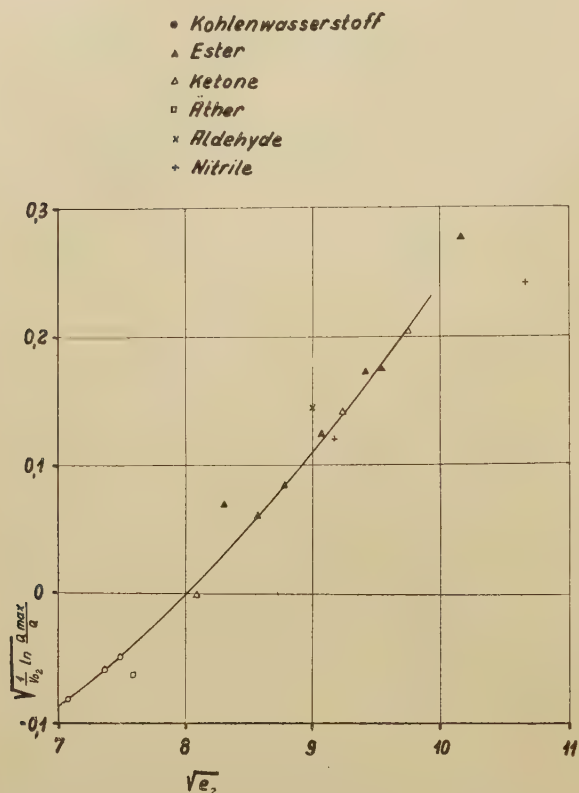


Abb. 20 Bestimmung der Kohäsionsenergiedichte von vulkanisiertem Naturkautschuk nach Gee⁵⁴⁾

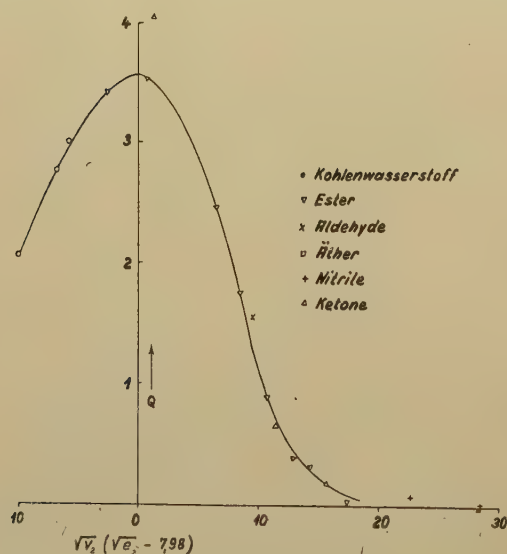


Abb. 21 Zusammenhang zwischen Quellungsgrad und Kohäsionsenergiedichte des Quellungsmittels für vulkanisierten Naturkautschuk²⁶⁾

Für durch Divinylbenzol vernetztes Polystyrol haben Boyer und Spencer⁴⁴⁾ analoge Untersuchungen durchgeführt. Sie haben

nach Gl. (39) die Größe χ aus Quellungsdaten berechnet und deren Zusammenhang mit der Kohäsionsenergiedichte der Flüssigkeit e_2 geprüft. Nach Gl. (35) und (38) sollte die Beziehung zwischen χ und $\sqrt{e_2}$ durch eine Parabel dargestellt werden. Es ergab sich, daß man, um die Versuchsergebnisse einigermaßen darzustellen, nicht weniger als fünf verschiedene derartige Kurven benötigt, die sich anscheinend noch nicht einmal bestimmten Verbindungsklassen eindeutig zuordnen lassen. Darüber hinaus werden zwei Reihen angeführt, von denen die eine praktisch konstanten Quellungsgrad bei variabler Kohäsionsenergiedichte, die zweite Anstieg des Quellungsgrades auf das zwanzigfache bei konstantem e_2 zeigt. Hier versagt die Theorie der Kohäsionsenergiedichten also völlig. Scott und Magat⁵³⁾ gingen in der Weise vor, daß sie aus Quellungsversuchen mit zahlreichen Flüssigkeiten an Vulkanisaten aus natürlichen und künstlichen Kautschuksorten den Vernetzungsgrad bzw. M_c nach Gl. (39) berechneten. Die Werte für die Kohäsionsenergiedichten der Flüssigkeiten wurden aus thermodynamischen Messungen entnommen. Die mit Hilfe verschiedener Quellungsflüssigkeiten errechneten Werte streuen um ca. 50–100%. Die Unterschiede der wirklichen M_c -Werte der einzelnen Vulkanisate dürften etwa von der gleichen Größenordnung sein. Die Autoren bilden aus den mit verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Daten Mittelwerte, was wohl nicht ganz unproblematisch ist und sich physikalisch kaum begründen läßt.

Man kann danach wohl sagen, daß die Theorie der Kohäsionsenergiedichten für quantitative Diskussionen (abgesehen vielleicht von einzelnen Ausnahmen) nicht in Betracht kommt, was angesichts der ziemlich dürftigen theoretischen Begründung kaum zu verwundern ist. Für qualitative Überlegungen wird sie dagegen häufig gute Dienste leisten.

Die Abhängigkeit der Quellung von dem unabhängig nach Gl. (41) bestimmten Vernetzungsgrad ist an vulkanisierten Naturkautschuk-Proben von Gee⁴⁵⁾ untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Abb. 22 für gute Quellungsmittel, in Abb. 23 für schlechte Quellungsmittel dargestellt. Die Kurven sind in beiden Fällen nach Gl. (39) berechnet. Im ersten Fall ist die Übereinstimmung durchaus befriedigend, dagegen treten bei schlechten Quellungsmitteln systematische Abweichungen auf. Noch deutlicher tritt dies

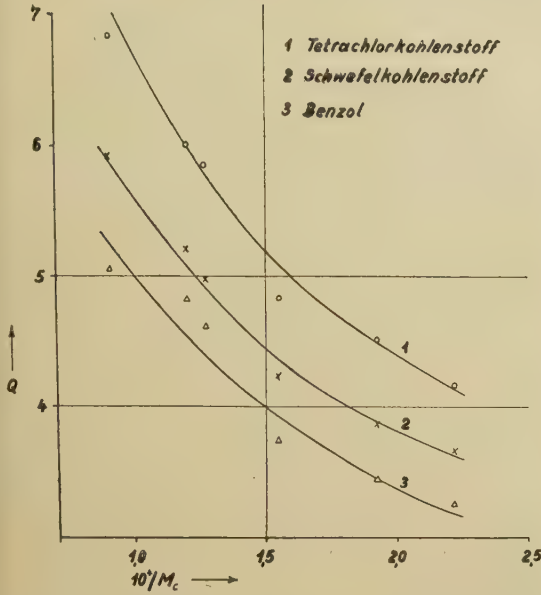


Abb. 22 Zusammenhang zwischen Quellungsgrad und Vernetzungsgrad bei vulkanisiertem Naturkautschuk für gute Quellungsmittel nach Gee⁴⁵⁾. (Kurven nach Gl. (39) berechnet)

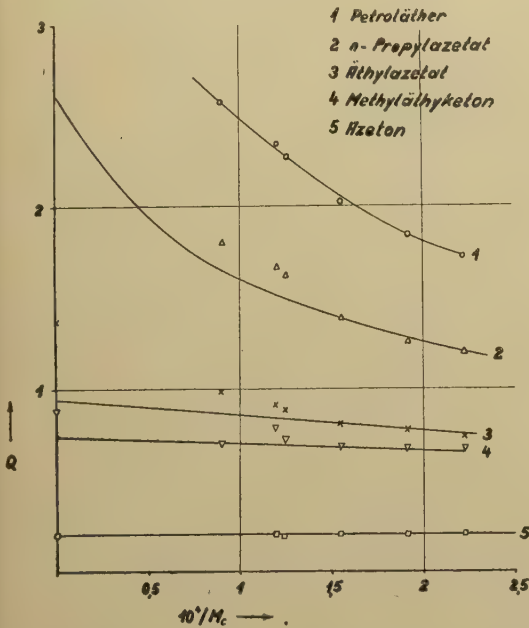


Abb. 23 Zusammenhang zwischen Quellungsgrad und Vernetzungsgrad bei vulkanisiertem Naturkautschuk für schlechte Quellungsmittel nach Gee⁴⁵⁾. (Kurven nach Gl. (39) berechnet).

hervor bei dem Zusammenhang zwischen Quellung und Dehnung, der ebenfalls von Gee⁴⁵⁾ an Vulkanisaten aus Naturkautschuk untersucht worden ist. Abb. 24 zeigt die Ergebnisse für gute Quellungsmittel mit den theoretischen Kurven, Abb. 25 die Ergebnisse für schlechte Quellungsmittel. Die

(gestrichelten) theoretischen Kurven sind hier mit Hilfe der χ -Werte, die bei verschwindender Dehnung gelten, berechnet. In einer ausführlichen Diskussion, deren Einzelheiten wir hier nicht wiedergeben können, kommt Gee⁴⁵⁾ zu dem Ergebnis, daß die Diskrepanzen im wesentlichen dadurch bedingt sind, daß die Größe χ in Gl. (36) ff. nicht, wie ursprünglich angenommen, eine Konstante darstellt. Aus der Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes hat Gee⁴⁵⁾ schließlich die Verdünnungswärmen für den Punkt der maximalen Quellung ermittelt. Durch Vergleich mit kalorimetrischen Daten für $Q=0$ ergab sich, daß die Größe $\Delta H_2/N_1^{*2}$ in allen Fällen von der Konzentration abhängt und somit selbst dann, wenn χ annähernd konstant ist, Gl. (34) nicht erfüllt ist.

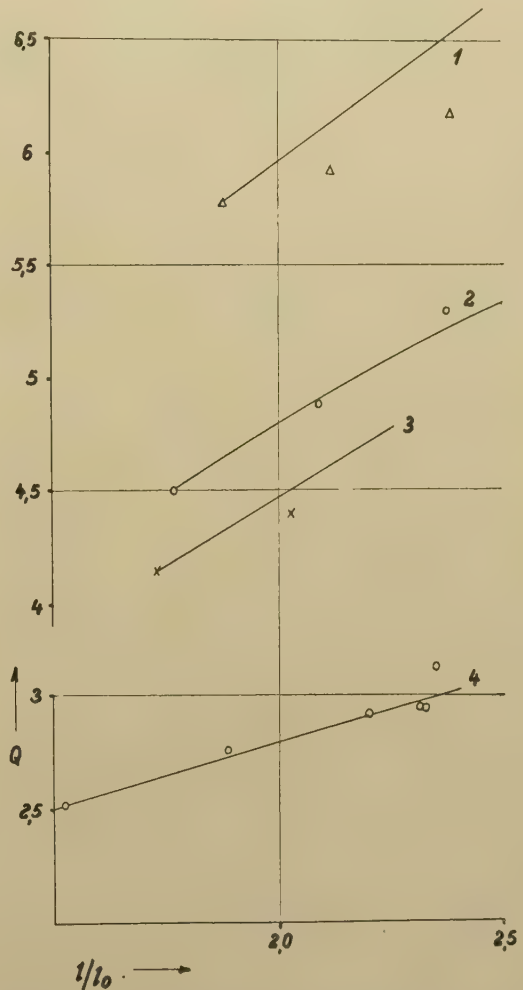


Abb. 24 Zusammenhang zwischen Quellungsgrad und Dehnung bei vulkanisiertem Naturkautschuk für gute Quellungsmittel nach Gee⁴⁵⁾. (Kurven nach Gl. (42) berechnet)

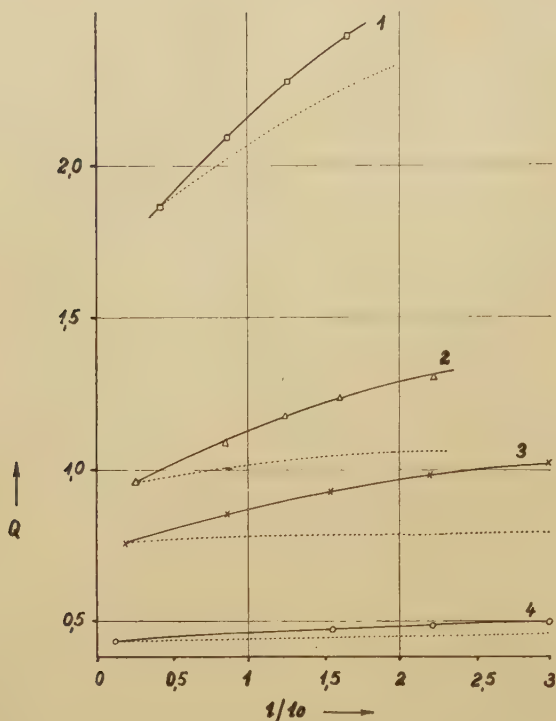


Abb. 25 Zusammenhang zwischen Quellungsgrad und Dehnung bei vulkanisiertem Naturkautschuk für schlechte Quellungsmittel nach Gee⁴⁵⁾ (Gestrichelte Kurven nach Gl. (42) berechnet)

Breitenbach und Frank⁴⁷⁾ haben an vernetzten Polystyrolen Verdünnungsentropien und Verdünnungswärmen bei verschiedenem Quellungsgrad bestimmt. Der „Netzanteil“ der Entropie wurde aus Messungen des Elastizitätsmoduls gequollener Produkte gesondert berechnet. Durch Differenzbildung ergibt sich dann mittels Gl. (32) der „Mischungsanteil“, der mit dem von Flory²¹⁾ und Huggins⁵⁶⁾ abgeleiteten Ausdruck für unvernetzte Systeme identisch ist. Der auf diese Weise aus den Quellungsmessungen berechnete Wert liegt wesentlich unter dem aus der Theorie abgeleiteten. Da für die Messungen sehr stark gequollene Systeme verwendet wurden und in dem gleichen Konzentrationsgebiet analoge Abweichungen bei unvernetzten Systemen auftreten, ist möglicherweise die Erklärung der Diskrepanz in der gleichen Richtung zu suchen (vgl. Ic).

Bisher haben wir stillschweigend vorausgesetzt, daß der hochpolymere Stoff eine homogene amorphe Struktur besitzt. Wenn diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist, werden die Verhältnisse wesentlich kompli-

zierter. Dies ist bereits der Fall, wenn der hochpolymere Stoff teilweise kristallin ist, und in noch höherem Maße bei den mikroskopischen und submikroskopischen Strukturen biologischer Systeme. Wir können darauf im Rahmen dieser Darstellung nicht näher eingehen und verweisen nur für das erstgenannte Problem auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Flory⁵⁶⁾, die einen bemerkenswerten Versuch zur theoretischen Behandlung derartiger Systeme darstellt.

Zusammenfassend darf man wohl sagen, daß das umfangreiche experimentelle Material, das in neuerer Zeit über die Quellung der Hochpolymeren erarbeitet wurde, durch die neuere Entwicklung der Theorie zu einem großen Teil qualitativ, in einer Reihe von Fällen auch schon quantitativ befriedigend gedeutet wird. Daß dadurch auch der Zugang zu den praktischen Problemen, die mit der Quellung zusammenhängen, wesentlich erleichtert wird, bedarf kaum der Erwähnung.

Diskussionsbemerkungen:

Diskussionsleiter: F. H. Müller (Marburg)

Mit 1 Abbildung

F. H. Müller (Marburg). Es scheint mir bemerkenswert, daß trotz des relativ groben statistischen Modells, das man rechnen kann, gewisse Einzelzüge schon herauskommen*, beispielsweise, daß zur Lösung einer hochpolymeren Substanz oft ein Gemisch von zwei oder mehr Lösungsmitteln notwendig ist, während eine Lösung in den einzelnen Lösungsmitteln jeweils sich nicht bilden würde. Damit finden die ziemlich umfangreichen experimentellen Untersuchungen von Wo. Ostwald und W. H. J. Moll eine anschauliche Deutung, bei denen seinerzeit Lösung oder Nichtlösung nach Dipolmoment (DK) und Oberflächenspannung sortiert wurden. In diesen Deutungsversuchen steckt ganz grob zunächst ein Zusammenhang zu den polaren (DK) und den Londonischen Wechselwirkungskräften (Oberflächenspannung) zwischen Lösungsmittel und gelösten hochpolymeren Molekülen darin. Es gibt eine alte Faustregel, daß Ähnliches Ähnliches löst, die darauf hinauskommt, daß polare Substanzen oder solche mit Wasserstoffbrücken im wesentlichen von Lösungsmitteln mit starken Dipolmomenten oder Tendenz zu Wasserstoff-Brückenbildung gelöst werden, Substanzen mit Dispersionsbindungen durch unpolare oder schwachpolare. Hochmolekulare mit Dispersions- und Dipolstellen brauchen also beide Lösungsmittelarten, Gemische.

⁵⁶⁾ P. J. Flory, J. Chem. Phys. 17, 223 (1949).

* d. h.: die thermodynamischen Größen sind glücklicherweise offensichtlich nicht extrem empfindlich auf das für die Abzählung der Realisierungsmöglichkeiten gewählte Bild. Dielektrische Meßwerte (Inneres Feld!) scheinen empfindlicher zu sein (vergl. meine Disk.-Bem. zu Würstlin S. 101). Hierzu auch: F. H. Müller, Kolloid-Z. 121 (1951); demnächst: Thermodynamische Daten aus dielektrischen Messungen.

⁵⁵⁾ M. L. Huggins, J. Phys. Chem. 46, 151 (1942).

In allen diesen Überlegungen sind aber die Entropieeffekte noch nicht berücksichtigt. Und diese können doch oft das Bild völlig ändern, bei Hochpolymeren noch stärker als bei Niedermolekularen.

Darf ich den Herrn Vortragenden fragen, ob man sich folgende anschauliche Vorstellung zu den thermodynamischen Berechnungen bilden darf: bei der begrenzten Quellung für Netze entsteht infolge des Energiegewinnes durch Solvation ein Eindringen des Lösungsmittels. Damit wird das Netz aufgeweitet, und seine Entropie vermindert sich. Aus dem Zusammenwirken der Änderung der inneren Energie und der Entropie, in der auch der Mischungsanteil enthalten ist, errechnet sich das Gleichgewicht der begrenzten Quellung.

A. Münster (Mannheim). Ja.

F.H.Müller (Marburg). Wie ist nun die anschauliche Deutung einer begrenzten Quellung ohne Vernetzung? Reicht dabei die Existenz von statistischen, also nicht valenzmäßigen Haftpunkten aus, um völlige Lösung zu verhindern?

A. Münster (Mannheim). Die begrenzte Quellung bei nicht vernetzten Systemen entspricht völlig der Entmischung bei niedrigmolekularen flüssigen Gemischen. Der Begriff Haftpunkt kann in diesem Falle nur statistisch verstanden werden; er entspricht etwa den rasch wechselnden Bindungen zwischen den Molekülen einer niedrigmolekularen Flüssigkeit.

F.H.Müller (Marburg). Das Bild ist also auch hier dynamisch, nicht statisch zu verstehen, wie bei Flüssigkeiten stets. Und „fluktuierende“ Haftpunkte wurden ja schon in der Diskussion zu den Referaten von Scheele und Müller erwähnt.

H. A. Stuart (Hannover). Zur Erklärung der Löslichkeit eines hochpolymeren Stoffes in der Mischung von zwei Nichtlösern gibt es verschiedene Möglichkeiten. Wir nennen als Beispiel die entasoziiierende Wirkung eines Lösungsmittels, wodurch die Energie- und Entropieverhältnisse und damit auch die Löslichkeitseigenschaften wesentlich geändert werden können. Ein Beispiel bei niedermolekularen Stoffen ist die Benzoesäure, die als reine Flüssigkeit bzw. in benzolischer Lösung über Wasserstoffbrücken bevorzugt Doppelmoleküle bildet. In wäßriger Lösung besteht dagegen die Neigung zur Schwarmbildung, wobei der Zusammenhalt durch die Dispersionskräfte zwischen den Benzolkernen versorgt wird. Die Eigenschaften der Benzoesäuremoleküle gegenüber weiteren Molekülen können also in beiden Fällen ganz verschieden sein. Eine andere Möglichkeit sei am Beispiel der Polyamide genannt. Um diese zur Lösung zu bringen, muß das Lösungsmittel zwei Funktionen erfüllen, indem es a) die Wasserstoffbrücken lockern und b) die paraffinartigen Kettenstücke lösen muß. So kann man sich vorstellen, daß an Stelle eines einzigen Lösungsmittels ein Paar von allein nichtlösenden Flüssigkeiten einen hochpolymeren Stoff zu lösen vermag. Es würde sich lohnen, die auf den ersten Blick so überraschenden Lösungsverhältnisse bei Hochpolymeren in Mischungen nach molekularen Gesichtspunkten systematisch durchzudenken und an geeigneten Modellbeispielen die thermodynamisch-statistische Betrachtung zu präzisieren.

W. Meskat (Dormagen). Man kann auch bei der unbegrenzten Quellung der Ansicht sein, daß die

Lösung über Zwischenzustände (Haltepunkte) verläuft, wobei die Zeit bis zur völligen Lösung kaum abzuschätzen ist. Der Endzustand wird asymptotisch erreicht, und man ist gerade bei technischen Prozessen nie sicher, ob man sich bereits im Endzustand befindet.

A. Münster (Mannheim). Darüber sind mir keine Literaturangaben bekannt. Aus eigener Erfahrung an Nitrozellulose-Azeton geht hervor, daß die Geschwindigkeit, mit der sich die intermediär gebildeten Gele homogen löst, von der Kettenlänge abhängt.

W. Meskat (Dormagen). Beobachtungen über den Lösungsvorgang deuten darauf hin, daß die Funktion der unbegrenzten Quellung abhängig von der Kettenlängenverteilung ist.

A. Münster (Mannheim). Um das zu entscheiden, müßten die Fraktionen in der Ultrazentrifuge untersucht werden. Das war uns bisher nicht möglich, ist aber vorgesehen.

K. R. Goldstein (Berlin). Die Kinetik der Quellung hat schon Hofmeister untersucht. 1890 zeigte Pascheles an den Messungen Hofmeisters, daß die Quellungs geschwindigkeit einer Reaktions-Geschwindigkeits-Gleichung 1. Ordnung folgt. Später wurde an Kautschuk gefunden, daß die Quellungs geschwindigkeit mit der Temperatur wächst [ältere Literatur bei H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923) S. 955]. 1928 stellte Wo. Ostwald auf der Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft, die den Gelen gewidmet war, die Temperaturabhängigkeit der Quellung als ein grundlegendes Problem heraus: er wies durch eine graphische Darstellung auf Versuche von Arisz an Gelatine aus dem Jahre 1915 hin¹). Danach quillt Gelatine bei 20° und 120° C begrenzt, aber schon nach wenigen Stunden ist ein Zustand erreicht, der sich auch über Tage nicht mehr ändert. Dagegen geht bei 300° C die begrenzte Quellung sehr rasch in kolloide Auflösung über. Die Erhöhung der Quellungs geschwindigkeit durch Temperatursteigerung kann nicht die alleinige Ursache für den Übergang von der begrenzten zur unbegrenzten Quellung sein. Wiegel fand 1933 mit einer viskosimetrischen Methode ein ganz ähnliches Verhalten an Stärkesuspensionen. Durch eigene Versuche an Polyvinylchlorid-Suspensionen konnte gezeigt werden, daß die Quellung und Auflösung dieser synthetischen hochpolymeren Substanz analog wie bei den Naturstoffen Gelatine und Stärke erfolgt²). Die Ausführungen von Herrn Münster bezogen sich nur auf amorphe Hochpolymere. Nun wissen wir aber aus röntgenographischen Untersuchungen, daß Gelatine, Stärke und auch Polyvinylchlorid geordnete Stoffe sind (vgl. die Diskussion zum Referat Würstlin, Bemerkung Goldstein, Müller). Geordnete (= „kristalline“) Hochpolymere sind nach K. H. Meyer³) erheblich unterhalb ihres Schmelzpunktes (= Fließpunkt) nur in Lösungsmitteln mit „Solvationstendenz“ (vgl. Referat Jenckel,

¹) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 46, 265 (1928). Abb. 6.

²) Ehlers, J. F. u. K. R. Goldstein, Kolloid-Z. 118, 137, 151 (1950)

³) K. H. Meyer, Hochpolymere Chemie (Leipzig 1940) II, S. 12, 537; Makromolekulare Chemie, 96, 791 (Leipzig 1950).

s. S. 170, löslich: z. B. Polyvinylchlorid in Cyclohexanon, Tetrahydrofuran; umgekehrt werden solche „kristallinen“ Hochpolymeren bei Annäherung an ihren Schmelzpunkt auch in „schlechten“ Lösungsmitteln löslich: z. B. Polyvinylchlorid in Triäthylphosphat bei 140° C. Das grundlegende Problem von 1928 deutet K. H. Meyer mit dem anschaulich molekularen Bild der Fransenmizelle: das Quellungsmittel dringt zunächst in die amorphen Bereiche der Fransen ein — begrenzte Quellung (vgl. Referat Hermans, S. 8 „Quellung geht Kristallinität antiparallel“). Die gittermäßig geordneten Bereiche können dagegen erst bei Temperaturerhöhung gelöst werden — unbegrenzte Quellung.

R. M. Barrer (Aberdeen) (with 1 fig.). The lattice model for polymer-monomer mixtures has been developed successfully when the polymer chains are flexible by Guggenheim, Orr, Flory, Huggins, Miller and others. This treatment becomes less and less satisfactory as the sorbate becomes more polar while the polymer remains non-polar. It is furthermore of little use when the liquid sorbed and the polymer both contain polar groups. There remains accordingly a very wide field where progress in understanding monomer-polymer interaction has been limited. Several statistical-thermodynamic attempts have been made to treat such systems, for which experiment usually shows that the sorption isotherm is sigmoid in shape.

Hailwood and Horrabain (Discussion on Swelling and Shrinking, Faraday Society, 1946, 85) considered systems such as water-cellulose as an ideal solution of water, polymer and polymer-hydrates. Their isotherm in its simplest form can be represented by the expression

$$\text{Relative Sorption} = \frac{\alpha p/p_s}{1 - \alpha p/p_s} + \frac{\alpha \beta p/p_s}{1 + \alpha \beta p/p_s}$$

(α and β are constants). The isotherm is sigmoid in form and fits well isotherms such as that for the wool-water system. It contains however several adjustable constants, and the fit may therefore be empirical. The assumption of ideality of the solution H_2O -polymer-polymer-hydrate can not be sustained. Monomer-polymer-mixtures deviate strongly from the behavior of ideal solutions.

Dole and McLaren [J. A. C. S. 69, 651 (1947)] discussed principally water-protein systems. They obtained partial molal free energies, μ , and partial molal heats of sorption, $\Delta\bar{H}$, in terms of models such as that of localised sorption (Langmuir) and of BET type sorption (Brunauer, Emmet, Teller), for reactions such as Polymer (dry, at $p = 0$) + $n \text{ H}_2\text{O}$ (at $p = p_s$) = Polymer. $n \text{ H}_2\text{O}$ (at equilibrium pressure p).

They obtained

$$\mu = RT \ln \frac{n}{a - n b}$$

(Langmuir type sorption)

$$\mu = RT \ln \left[\frac{[n(b-1)-a] + \sqrt{[n(b-1)-a]^2 + 4n^2 b}}{2nb} \right]$$

(Brunauer-Emmett-Teller model)

where

$$n = \frac{\alpha p/p_s}{1 + b p/p_s}$$

(Langmuir isotherm) serves to define the constants a and b , n being the number of moles of moles sorbed.

Only the „BET“ model can however give the characteristic S-shaped isotherm actually observed, and only then for multilayer sorption on a free

surface. Unfortunately one cannot see how unrestricted multilayers can form in a compact polymer (e. g. wool or keratin), so that this model is also unlikely to be applicable in any general way.

There is a third possibility which has been suggested by the writer (Soc. dyers and colourists, Symposium on Fibrous Proteins, 1946, p. 93). The sorption may represent the sum of two processes: a localised sorption of the polar molecules at polar centres (e. g. $-\text{NH}_2$ or $>\text{CO}$ groups) together with non-localised sorption by mixing of monomer with the amorphous parts of the chain molecules. Localised sorption yields the usual Langmuir form of isotherm (curve 1); non-localised sorption gives an isotherm corresponding to curve 2. The total isotherm is then given by curve 3. This curve is

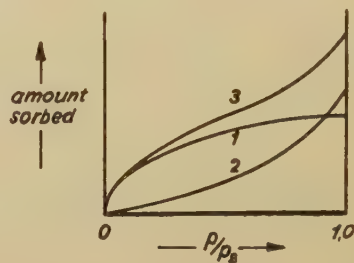


Abb. 1

also S-shaped. The complete and quantitative formulation of this isotherm is however likely to present difficulties.

F. H. Müller (Marburg). Darf ich fragen, wie die begrenzte oder nicht begrenzte Quellung am Ende der Quellungsisotherme herauskommt?

R. M. Barrer (Aberdeen). According to the viewpoint that the observed sorption is the sum of a localised sorption at polar centres and a nonlocalised sorption by mixing of monomer with the amorphous part of the chain polymer one would recognize two limiting cases:

1. When the polymer chains in the amorphous part are not cross-linked and the heat of mixing of monomer with polymer is very small, the sorption might increase indefinitely as the relative pressure approaches unity.

2. When the polymer chains in the amorphous part are crosslinked or when there is a considerable endothermal heat of mixing of monomer with polymer, then the slope of the sorption isotherm remains finite as the relative pressure approaches unity.

A. Sippel (Freiburg/Br.). Eine ausgesprochene Analogie zu den begrenzt quellbaren Gelen besteht bei gewissen begrenzt verdünnbaren Flüssigkeiten, nämlich der zäheren der beiden Phasen eines Koacervats. Ist es auch in diesem Falle möglich, gleichartige Rechnungen mit Erfolg anzustellen? Von Mme. Dobry sind Fälle von Koacervaten beschrieben worden, die aus insgesamt nur 2 Komponenten bestehen (z. B. Zelluloseazetat-Chloroform).

A. Münster (Mannheim). Die Erscheinungen, die in der Literatur als Koazervation beschrieben werden, sind im Prinzip von den hier behandelten nicht verschieden und thermodynamisch in gleicher Weise zu behandeln. Ich möchte allerdings annehmen, daß die in den bisherigen Rechnungen verwandten statistischen Formeln schon für die Do-

bryschen Systeme nicht ausreichen und daher möglicherweise die betreffenden Ergebnisse nicht einmal qualitativ erklären. Noch kompliziertere Verhältnisse dürften in Proteinlösungen vorliegen, wo u. a. die Anwesenheit niedrigmolekularer Ionen und ihre Wechselwirkung mit den Proteinen zu berücksichtigen wäre.

R. Haase (Marburg). Auf folgende Dinge möchte ich in Ergänzung zu Herrn Münsters Ausführung hinweisen:

1. Die generellen Züge der Diagramme mit Entmischung bei ternären Systemen erhält man schon durch geometrische Betrachtungen an der Fläche der Freien Enthalpie (als Funktion zweier Molenbrüche), lediglich unter Zuhilfenahme allgemeiner Sätze der Thermodynamik (Gibbs, van der Waals, Schreinemakers).⁴⁾

2. Wie bei binären Systemen für den kritischen Entmischungspunkt bei gegebenem Druck zwei Gleichungen formuliert werden können, aus denen im Prinzip kritische Konzentration und kritische Temperatur errechnet werden können, so läßt sich bei ternären Systemen für gegebenen Druck und gegebene Temperatur ein System von 2 Gleichungen ableiten (Gibbs), aus dem prinzipiell die beiden kritischen Konzentrationen ermittelbar sind⁵⁾. Im Einzelfalle stößt die Lösung dieses Gleichungssystems oft auf Schwierigkeiten, die bemerkenswerterweise bei niedrigmolekularen Lösungen größer zu sein pflegen als bei hochmolekularen, da bei diesen die noch brauchbaren Näherungen meist eine mathematisch einfachere Gestalt haben als bei jenen. Bei dem relativ großen Einfluß des „Volumeneffektes“ auf die Mischungsentropie ist es nämlich häufig gestattet, bei ternären Systemen mit hochpolymeren Komponenten die Theorie der athermischen Lösungen zu Grunde zu legen und ein Gemisch zweier (niedrigmolekularer) Lösungsmittel als ideal zu betrachten. Ferner liegen die kritischen Entmischungspunkte (Faltenpunkte) bei solchen Systemen fast immer praktisch im binären Gebiet.

3. Während Scott die Lösung des Gleichungssystems für den kritischen Entmischungspunkt bei ternären Systemen mit Hochpolymeren nur für unendliche Kettenlänge durchführen kann, zeigt Tompa⁶⁾ in einer neueren Arbeit, daß für beliebige Polymerisationsgrade Lösungen der Gleichungen erhalten werden können, wenn man den zugrunde gelegten Ansatz für die thermodynamischen Funktionen der Mischung vereinfacht.

E. Jenckel (Aachen). Versucht man die Koordinate des kritischen Punktes aus den bekannten Ansätzen für Entropie und Enthalpie zu berechnen, so erhält man unvernünftige Werte, wenn man gerade die genaueren logarithmischen Formeln an Stelle der Reihenentwicklungen, aber für $P = \infty$ verwendet.

A. Münster (Mannheim). Bei der Berechnung der Gleichungen für den kritischen Punkt wurde die Millersche Formel für die athermische Mischungsentropie in Gestalt von Reihenentwicklungen der in Betracht kommenden Differentialquotienten nach Potenzen des Volumenbruches benutzt. Die Lösung für die kritischen Koordinaten wird als successive Approximation erhalten. Da

diese gut konvergiert, wurde mit der ersten Näherung abgebrochen. Das notwendigerweise ziemlich grobe Modell kann natürlich viele Feinheiten nicht wiedergeben. Die wichtigsten und charakteristischsten Züge der experimentellen Erfahrung werden aber richtig dargestellt, nämlich die Verschiebung des kritischen Punktes nach niedrigen Konzentrationen und seine nur geringe Abhängigkeit von Temperatur und Polymerisationsgrad.

Bereits G. V. Schulz⁷⁾ hat vor längerer Zeit gefunden, daß die Lösung von Nitrozellulose in Azeton praktisch ideale Verdünnungsentropie zeigt. Wir sind mit der experimentellen Nachprüfung dieses Ergebnisses beschäftigt. Falls es sich bestätigt, müßte man annehmen, daß die anomale Verdünnungsentropie der Fadenmoleküle durch einen weiteren negativen Zusatzterm kompensiert wird. Ein solcher negativer Zusatzterm tritt z. B. im System Azeton-Chloroform auf und läßt sich durch Berücksichtigung der Orientierung der Moleküle des Lösungsmittels nahezu quantitativ berechnen⁸⁾.

Wahrscheinlich wäre die Erklärung für den Befund bei Nitrozellulose-Azeton in der gleichen Richtung zu suchen.

H. A. Stuart (Hannover) (Nachträglich). Es wird nicht immer genügend beachtet, daß die Beziehung für die Wechselwirkungsenergie $E_{12} = E_{11} E_{22}$ nur bei solchen Molekülen sinnvoll ist, wo die Dispersionskräfte überwiegen. Sie kann daher bei Stoffen mit starken Außendipolen oder H-Brückenbildung, also bei den meisten Zellulosen, Polyamiden usw. nicht angewendet werden.

L. Hock (Marburg) (Nachträglich, schriftlich). Bemerkenswert sind noch bei der Quellung mitunter zu beobachtende Wechselwirkungen zwischen quellendem Stoff und Quellungsmittel, die sich bei Kautschuk z. B. als abhängig von seiner Vorgeschichte und zudem als Zeitfunktion beobachten ließen. Hier finden wir überdies die im allgemeinen exotherm verlaufende durch eine endotherme Quellung ersetzt, wenn man Benzol oder Benzin verwendet, mit großer Quellungswärme im ersten Medium (rund 1,5 bis 2 cal/g Crepe nach Walzen und Lagern, in guter Übereinstimmung mit später von Gee und Treolar thermodynamisch ermittelten und dicht benachbarten Werten für völlige Lösung) und mit weit geringerer (0,1 cal/g) im zweiten. Im ersten Falle stieg bei unseren Versuchen (1934)⁹⁾ der Betrag von verschwindenden Werten unmittelbar nach dem Walzen innerhalb eines Monats asymptotisch auf den Endwert, im zweiten blieb er konstant, ein Zeichen, daß der Erscheinung offenbar zugrunde liegende Aggregationen besondere Wechselwirkungen mit Benzol, nicht mit Benzin, hervorrufen. Füllstofffreie Warmvulkanisate ergeben vorzeichenmäßig übereinstimmende Befunde von gleicher Größenordnung, doch gibt es auch exotherm wirkende Quellungsmittel wie CHCl_3 , CCl_4 .

Bei dem starken zeitlichen Zustandsänderungen unterliegenden Rohkautschuk lassen sich offenbar durch Anwendung verschiedener Quellungsmittel an Hand der Quellungs Wärmen bestimmte Strukturänderungen abtasten.

⁷⁾ Schulz, G. V., Z. phys. Chem. A 180, 1 (1935); B 40, 319 (1938); A 184, 1 (1939).

⁸⁾ Münster, A., Trans. Far. Soc. 46, 165 (1950).

⁹⁾ Hock, L. und H. Schmidt, Kautschuk 10, H. 3—6 (1934).

⁴⁾ Haase, R., Z. Naturforsch. 5a, 109 (1950).

⁵⁾ Haase, R. (l. c.)

⁶⁾ Tompa, H., Trans. Fa. Soc. 45, 1142 (1949).

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Das Transformationsintervall

Die Einfriertemperatur der glasigen Stoffe

Von E. Jenckel

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 7. April 1950)

A. Einleitung

Kühlt man eine Schmelze ab, so wird sie — wenn sich die Kristallisation vermeiden läßt — immer zäher und erstarrt schließlich zu einem festen Glas. Tammann¹⁾ hat daher zunächst die Gläser als unterkühlte Schmelzen aufgefaßt. In den Jahren 1927 bis 30 hat Tammann dann, nachdem schon von verschiedenen Seiten Hinweise auf eine Unstetigkeit bei der Abkühlung gefunden waren, an organischen Gläsern als Modellsubstanzen die sogenannte Transformations-temperatur, die wir heute als Einfriertemperatur (E. T.) bezeichnen, nach recht verschiedenen Methoden bestimmt²⁾. Etwa gleichzeitig wurden auch an Silikatgläsern an mehreren Stellen Bestimmungen dieser Temperatur durchgeführt. Nach dem damaligen Stand unserer Kenntnisse ändert eine sich abkühlende Schmelze bei der Transformationstemperatur fast sprunghaft ihre spezifische Wärme und ihren Ausdehnungskoeffizienten. Dem entspricht ein Knick auf der Kurve des Wärmeinhalts und des Volumens gegen die Temperatur. Weitere Eigenschaften verhalten sich mehr oder weniger ähnlich. Die Transformationstemperatur ist nach dieser Auffassung die Temperatur der Umwandlung aus dem Zustand der Schmelze in den Glaszustand, während der Hinweis auf die Unterkühlung nur das notwendige Ausbleiben der Kristallisation andeutet und den Charakter einer Nebenbedingung annimmt. Praktische Bedeutung hat die E. T. nur bei den Silikatgläsern, bei denen man jedoch meistens noch vom Transformationspunkt spricht, und bei den hochmolekularen Gläsern gewonnen.

Die folgenden Ausführungen sollen einen Überblick geben über das Wesen der E. T., die Rolle der Viskosität, die Bestimmungsmethoden und die Ergebnisse, die Abhängigkeit von der chemischen Konstitution und ferner über die Weichmacherwirkung bei den organischen Gläsern und beim Quarzglas.

B. Der Transformationspunkt ist eine Einfriertemperatur

1. Die sogenannte Transformation der Gläser ist zuerst von F. Simon³⁾ aus thermodynamischen Betrachtungen heraus als Einfriertemperatur aufgefaßt worden. Er betrachtete den Entropieunterschied zwischen Schmelze und Kristall. Dieser beträgt im Gleichgewicht, also bei der Schmelztemperatur T_0

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta H}{T_0} \quad (1)$$

(ΔH = Schmelzwärme, ΔS_0 = Schmelzentropie bei T_0). Bei anderen Temperaturen T läßt sich der Entropieunterschied leicht errechnen, wenn man die spez. Wärmen c von Schmelze und Kristall kennt; er beträgt

$$\Delta S = \Delta S_0 - \int_T^{T_0} \frac{\Delta c}{T} dT \quad (2)$$

Mit sinkender Temperatur nimmt ΔS zunächst ab (Abb. 1), bis die Transformationstemperatur T_E erreicht ist, unterhalb der sich ΔS praktisch nicht mehr ändert. Das kommt, weil unterhalb T_E der Wert von Δc fast gleich 0 zu setzen ist und das Integral aus Gl. (2) also nichts mehr beiträgt.

Zu erwarten wäre gewesen der gestrichelte Kurvenverlauf, also $\Delta S = 0$ bei $T = 0$, wenigstens nach der ursprünglichen Formulierung des 3. Hauptsatzes durch Nernst. In der

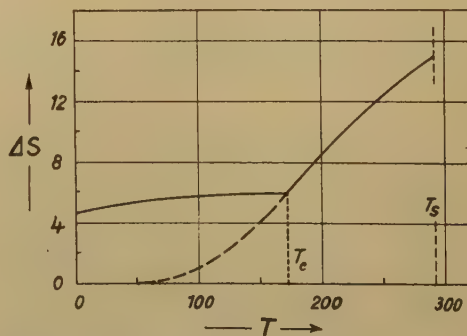


Abb. 1 Entropiedifferenz zwischen geschmolzenem bzw. glasigem und kristallisiertem Glycerin (Simon)

Tat beobachtet man dieses Verhalten an Helium. Aus dem abweichenden Verhalten an allen anderen untersuchten Stoffen schloß Simon, daß unterhalb T_E die Schmelze sich nicht mehr im inneren Gleichgewicht befände, vielmehr in dem der Temperatur T_E entsprechenden Zustand eingefroren sei. Freilich bleibt nach Abb. 1 nur der Entropieunterschied gegenüber den Kristallen ungefähr konstant, die Entropie des Glases selbst ändert sich noch. Sie nimmt in demselben Maße ab wie die Entropie des Kristalls, dessen spez. Wärme ungefähr gleich der des Glases und ungleich 0 ist. Beim Kristall nimmt mit sinkender Temperatur die Entropie ab, weil die Schwingungen seiner Moleküle abnehmen, und aus demselben Grund nimmt die Entropie des Glases ab. Der sinkende Entropie-Unterschied zwischen Schmelze und Kristall oberhalb T_E muß daher noch einen weiteren Anlaß haben. Er ist nach Simon in der Verbesserung des Ordnungsgrades bei der Abkühlung zu suchen, und dieser Vorgang friert bei T_E ein.

2. Andere Betrachtungen über das Wesen des Transformationspunktes gehen von der Volumen-Temperaturkurve aus. Wie Jenckel⁴⁾ an glasigem Kolophonium und Selen zeigte, (und neuerdings Spencer und Boyer⁵⁾ an Polystyrol) verschwindet der Knickpunkt aus dieser Kurve, wenn man nur genügend lange wartet, wozu freilich immer längere Zeiten notwendig sind, je tiefer die Temperatur sinkt. Ändert man z. B. die Temperatur der Schmelze von T_a und T_b (Abb. 2) oder umgekehrt, so stellt sich praktisch momentan nach dem Temperaturnachgleich das Volumen a bzw. b ein. Kühlt man jedoch von T_b nach T_c ab, so erreicht das

Volumen momentan nur den Wert c' . Im Laufe der Zeit vermindert es sich zunächst ziemlich schnell, dann immer langsamer bis zu einem Endwert c , der mit a und b eine Gerade bildet. Nach genügend langem Warten verschwindet also der Knick auf der Kurve, der T_E angibt. Die Geschwindigkeit der Volumennachwirkung nimmt mit sinkender Temperatur stark ab. Wegen der gar zu langen Zeiten läßt sich daher der eben beschriebene Versuch nur höchstens bis 10° unter die sogenannte Transformationstemperatur von 30° durchführen. Oberhalb von T_E aber bringt es nur der schnelle Ablauf der Volumennachwirkung mit sich, daß die Volumina z. B. a und b ohne besondere Wartezeit erreicht werden. Mit anderen Worten, die Transformationstemperatur ist diejenige Temperatur, bei der die Volumennachwirkung in der zur Verfügung stehenden Versuchszeit etwa zur Hälfte abgelaufen ist. Unterhalb T_E findet also eine Volumennachwirkung in dieser Zeit nicht mehr in nennenswertem Umfang statt, der dazugehörige molekulare Vorgang ist eingefroren.

Auch bei Silikatgläsern wird der Knickpunkt sehr viel undeutlicher, wenn man sehr langsam abkühlt⁶⁾.

Dieses Einfrieren hat Smekal⁷⁾ wie folgt beschrieben: Das Volumen der Schmelze wird durch die Weite der Schwingungen im Molekül bedingt. Mit sinkender Temperatur rücken die Moleküle näher aneinander heran. Dabei nehmen die Kräfte, die sie aufeinander ausüben zu, jedoch, weil die Moleküle nicht mathematische Punkte darstellen, sondern eine endliche Ausdehnung besitzen, nicht im gleichen Verhältnis. Infolgedessen werden die Moleküle ihre Lage gegeneinander verschieben, und dieser Prozeß ist es, der beim Transformationspunkt einfriert. Die Moleküle suchen sich also bei jeder Temperatur in eine möglichst bequeme Lage zu begeben. Oberhalb T_E sind hierzu sehr kurze, unterhalb T_E aber außerordentlich lange Zeiten nötig.

Für die Geschwindigkeit der Volumennachwirkung (bei konstanter Temperatur) fand Jenckel⁴⁾ die Beziehung

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{a}{2} \frac{1}{\sqrt{t}} (v - v_t = \infty) \quad (3)$$

(v = Volumen, t = Zeit, a = constans, nur von der Temperatur abhängig). Möglicherweise läßt sich diese Gleichung aus den Diffusionsgesetzen ableiten. An Polystyrol glauben Spencer und Boyer⁵⁾ die Volumennachwirkung durch die einfachere Beziehung

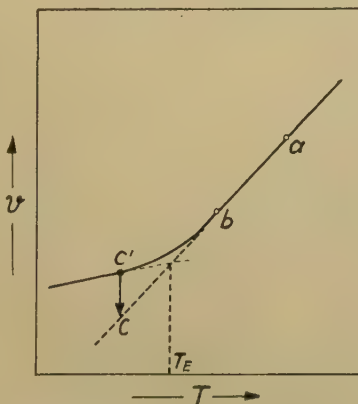


Abb. 2 Schematische Volumen-Temperaturkurve eines Glases; Volumennachwirkung

$$\frac{dv}{dt} = -k(v - v_t = \infty) \quad (4)$$

wiedergeben zu können. Mit der Temperatur ändern sich α sowohl wie k in der zu erwartenden Weise nach

$$\ln \alpha \text{ bzw. } \ln k = \frac{Q_{\text{Vol. N.}}}{R T} + \ln A. \quad (5)$$

Die Aktivierungswärme $Q_{\text{Vol. N.}}$ beträgt in der Umgebung der E. T.

$Q_{\text{Vol. N.}} = 26,6 \text{ Kcal}$ für Selenglas

und $Q_{\text{Vol. N.}} = 12 \text{ Kcal}$ für Polystyrol

Diese Energie muß einem oder einigen Grundmolekülen des Polystyrols bzw. des wahrscheinlich auch hochmolekularen Selen-glasses zugeführt werden, um sie zu verschieben.

C. Die Transformation ist nicht eine Umwandlung 2. Art.

Die Transformation der Gläser ist auch als Umwandlung 2. Art aufgefaßt worden. Solche Umwandlungen kommen vor, z. B. im flüssigen Helium. Hierbei tritt weder eine Umwandlungswärme noch eine Volumenänderung, sondern nur eine fast sprunghafte Änderung der spezifischen Wärme und des Ausdehnungskoeffizienten auf. Hierzu ist von Ehrenfest⁹⁾ folgende thermodynamische Betrachtung angestellt worden: Für die gewöhnliche Umwandlung (Umwandlung 1. Art) gilt bei Gleichgewicht die Bedingung, daß die thermodynamischen Potentiale G' und G'' der beiden Phasen einander gleich sind. Beschränken wir uns auf konstanten Druck, so stellt G als Funktion von T für jede Phase eine Kurve dar, deren Schnittpunkt die Umwandlungstemperatur angibt. Beachtet man noch, daß $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$ ist, so ergibt sich die Umwandlungsentropie aus dem Unterschied der Steigungen der beiden Kurven

$$\frac{\partial G'}{\partial T} - \frac{\partial G''}{\partial T} = -(S' - S'') = -\frac{H' - H''}{T_w} \quad (6)$$

und daraus schließlich auch die Umwandlungswärme. Betrachtet man in ähnlicher Weise G als Funktion von p bei konstanter Temperatur, so erhält man wegen $\frac{\partial G}{\partial p} = v$

$$\frac{\partial G'}{\partial p} - \frac{\partial G''}{\partial p} = v' - v'' \quad (7)$$

den Volumenunterschied der beiden Phasen.

Ehrenfest betrachtete nun, und das wird als Umwandlung 2. Art bezeichnet, den Fall, daß sowohl die Umwandlungswärme als auch der Volumenunterschied gleich 0 ist. Dann muß die Steigung der beiden G -Kurven

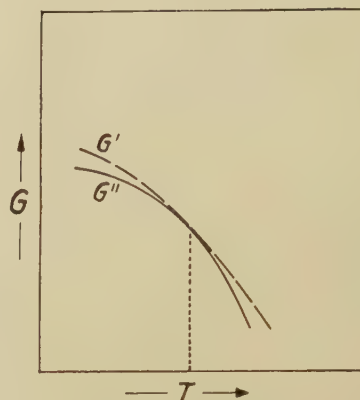


Abb. 3 Lage der Kurven des thermodynamischen Potentials bei einer Umwandlung zweiter Art

bei der Umwandlungstemperatur und dem Umwandlungsdruck einander gleich sein; d. h. die beiden G -Kurven berühren sich. (Abb. 3). Die Umwandlung ist dann nicht mehr scharf, sondern über einem gewissen Bereich der Temperatur (oder des Drucks) verschmiert. Das schließt nicht aus, daß die zweiten Differentialquotienten, die Krümmungen, voneinander verschieden sind. Sie betragen

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{c}{T}, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \frac{\partial v}{\partial p} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial v}{\partial T} = \alpha. \quad (8)$$

Gerade der fast sprunghafte Anstieg der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung in einem kleinen Temperaturbereich ist für die Transformation der Gläser charakteristisch. (Die Kompressibilität ist nicht hinreichend gemessen^{9a)}).

Gegen diese Auffassung haben sich bereits von Laue und Justi¹⁰⁾ vom theoretischen Standpunkt gewandt. Zwei sich berührende Kurven verschiedener Krümmung können zueinander nur so wie in Abb. 3

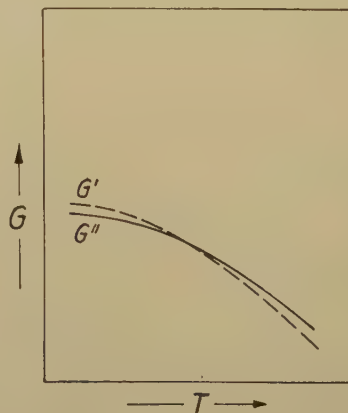


Abb. 4 Lage der Kurven des thermodynamischen Potentials bei einer Umwandlung dritter Art

liegen. Da aber immer nur die Phase mit dem kleineren Wert des Potentials stabil ist, kann nur die ausgezogene Kurve einem stabilen Zustand entsprechen, mit anderen Worten, eine Umwandlung könnte überhaupt niemals auftreten.

Man muß vielmehr mit von Laue und Justi annehmen, daß (bei der Umwandlungstemperatur) die Differenz der zweiten Differentialquotienten auch gleich null und erst die der dritten Differentialquotienten ungleich null wird. Dann hat die Gestalt der G-Kurve die Form der Abb. 4, die die Umwandlung wieder gestattet. Von den 3. Differentialquotienten greifen wir 2 heraus

$$\frac{\partial^3 G}{\partial T^3} = -\frac{\partial c/T}{\partial T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^3 G}{\partial T^2 \cdot \partial p} = \frac{\partial \frac{\partial v}{\partial T}}{\partial T} = \frac{\partial a}{\partial T} \quad (9)$$

Der Unterschied jedes dieser beiden Werte für Glas und Schmelze sollte ungleich null sein. Daraus folgt dann ein Verlauf von α und c wie in Abb. 5.

Weiter haben von Laue und Justi hergeleitet, daß eine solche Umwandlung 3. Art von einer Hysteresis begleitet sein muß, d. h. die Umwandlung findet bei Erhitzung bei etwas höherer, bei Abkühlung bei etwas tieferer Temperatur statt. Diese Hysteresis ist nicht als Unterkühlung oder als Überhitzung, also als ein Zeiteffekt gemeint, sondern soll auch bei unendlich langsamer Abkühlung oder bei Erhitzung auftreten.

Kann die Transformation der Gläser als Umwandlung 2. oder 3. Art aufgefaßt werden? Da es sich hier um thermodynamische Theorien handelt, kann man keine Aussagen über Geschwindigkeiten erwarten, deren starke Abnahme mit sinkender Temperatur beim Übergang zum Glas doch mindestens eine wesentliche Rolle spielt. Ebenso wenig

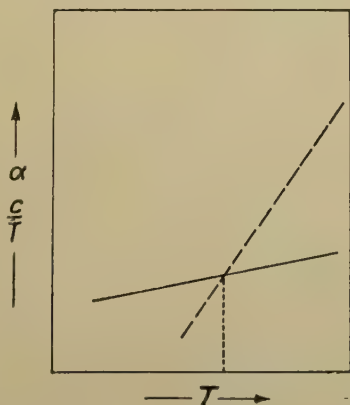


Abb. 5 Änderung des Ausdehnungskoeffizienten α und der spezifischen Wärme c bei einer Umwandlung dritter Art

kann man verstehen, daß bei hinreichend langen Zeiten die Transformation ganz verschwindet; die Auffassung der Transformation als eines Gleichgewichtes, sei es auch 2. oder 3. Art, läßt für Zeiteffekte keinen Platz. Schließlich sei angeführt, daß, wie erwähnt, die Umwandlung 2. Art, die dem experimentellen Befund entspricht, theoretisch nicht möglich ist, während die Umwandlung 3. Art in ihren Folgerungen über Ausdehnungskoeffizient und spezifische Wärme, vergleiche Abb. 5, nicht mit dem Experiment übereinstimmt.

D. Die Viskosität und die Einfrier-temperatur.

1. Die Viskosität einer Flüssigkeit, abhängig von der Temperatur, wird gewöhnlich durch die Formel

$$\ln \eta = \frac{Q'}{RT} + \ln A \quad (10)$$

oder durch ähnliche Formeln mit verhältnismäßig geringen Korrekturen dargestellt. Diese Formel liefert eine Gerade mit den Koordinaten $\ln \eta$ und $\frac{1}{T}$. Bei hohen Viskosi-

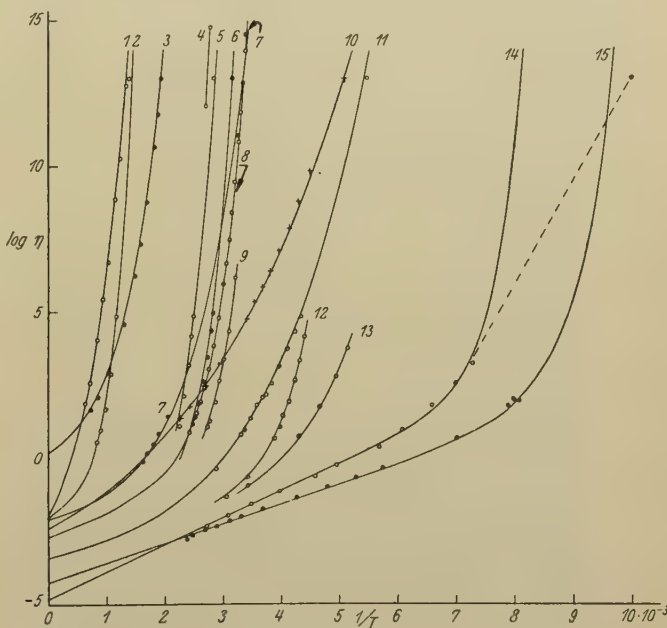


Abb. 6 Änderung der Viskosität der Schmelzen mit der Temperatur.

- | | |
|--|----------------------------|
| 1 = $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$; | 8 = Glukose; |
| 2 = Borax; | 9 = Piperin; |
| 3 = B_2O_3 ; | 10 = Polyisobutylen; |
| 4 = Polystyrol; | 11 = Glycerin = Rizinusöl; |
| 5 = Brucin; | 12 = Triazetin; |
| 6 = Salizin; | 13 = Tributyrin; |
| 7 = Selen; | 14 = Propylalkohol; |
| | 15 = Äthylalkohol. |

täten nimmt jedoch bei allen Stoffen die Viskosität viel stärker zu, als dieser Formel entspricht, worauf Jenckel¹¹⁾ hingewiesen hat (Abb. 6). Es wurde angenommen, daß auf dem steilen Ast der Kurve es nicht mehr genügt, ein einzelnes Molekül zu aktivieren, denn dieses kann sich gegenüber den umgebenden inaktiven Molekülen nicht verschieben. Es ist gewissermaßen in einen Käfig inaktiver Moleküle eingesperrt. Erst wenn mehrere nebeneinander liegende Moleküle aktiviert werden, ist das Gefüge der Käfigmauern so gelockert, daß eine Verschiebung möglich ist. Mit dieser Vorstellung ließ sich die Formel

$$\ln \eta = \frac{Q}{RT} + \frac{Q}{RT} \cdot K \cdot \frac{Q}{RT} + \ln A \quad (11)$$

herleiten, in der K ein Maß für die Festigkeit der Käfigmauern, mit anderen Worten des Gesamtzusammenhalts darstellt. Bei tiefen Temperaturen, hohen Viskositäten bestimmt K dominierend den Wert von $\ln \eta$. Die Auswertung der experimentellen Werte der Abb. 6 ergibt, daß sich Q und $\ln A$ nur innerhalb einer Zehnerpotenz, K dagegen über 8 Zehnerpotenzen ändert. Daher wird auch die E. T. in erster Linie durch den Wert von K bestimmt. K hängt, wie es scheint, nicht erkennbar von Q ab und ändert sich auch nur sehr undeutlich mit $\ln A$, im großen ganzen im gleichen Sinne.

2. Die Erfahrung zeigt, daß die E. T. ungefähr bei einer Viskosität von $\eta = 10^{13}$ abs. Einh. liegt. Hierauf haben zuerst Tamman und Hesse¹²⁾ bei organischen Schmelzen hingewiesen. Jenckel und Überreiter¹³⁾ haben an kurzkettigem Polystyrol den gleichen Wert, an langkettigem den Wert 10^{11} abs. Einh. gemessen. An einigen Silikatgläsern, deren E. T. von Berger, Thomas und Thurner¹⁴⁾ sehr genau bestimmt wurde, wurden von Jenckel und Schwittmann¹⁵⁾ Messungen der Viskosität ausgeführt. Die Temperatur einer bestimmten Viskosität stimmt gut mit der E. T. überein. Dennoch erscheint es fraglich, ob wirklich genau die gleiche Viskosität bei der E. T. aller Gläser beobachtet wird.

Wenn die Viskosität ein Maß der inneren Beweglichkeit darstellt, so ist es leicht verständlich, daß die E. T. mit einem bestimmten Wert der Viskosität korrespondiert.

3. Eine genauere Überlegung lehrt allerdings, daß es — wenigstens bei der Bestimmung von T_E — auf die Geschwindigkeit der Volumennachwirkung und nicht auf die reziproke Fließgeschwindigkeit also die Viskosi-

tät ankommt. Diese beiden Werte sind nicht, wie man zunächst vermuten könnte, proportional zueinander, sie haben vielmehr eine ganz verschiedene Temperaturabhängigkeit. Stellt man die Viskosität in der Umgebung von T_E durch Gl. (10) dar, so erhält man eine scheinbare Aktivierungswärme Q'_{Visk} , die viel größer ist als die Aktivierungswärme der Volumennachwirkung $Q_{Vol. N.}$.

	Q'_{Visk}	$Q_{Vol. N.}$
Polystyrol	120—250	12 Kcal
Selenglas	153,4—	26,6

Das lehrt zunächst, daß es sich bei der Volumennachwirkung also beim Einfrieren um viel kleinere sich verschiebende Gruppen handeln muß als bei einer makroskopischen Fließbewegung, die die Viskositätsmessung ausmacht.

E. Methoden zur Bestimmung der Einfriertemperatur

Diese gründen sich sämtlich auf die Feststellung eines bestimmten Ausmaßes an innerer Beweglichkeit. Folgende Verfahren sind gebräuchlich:

1. Spezifische Wärme. Hierüber wurde schon oben gesprochen. Diese Methode eignet sich besonders zur Bestimmung von Einfriertemperaturen weit unter Zimmertemperatur. Ein Beispiel bringt Abb. 7.

2. Volumen und Brechungsindex

Über das Prinzipielle wurde oben bereits gesprochen. Jenckel und Überreiter¹³⁾ haben mit Quecksilber-Dilatometern gearbeitet (Abb. 8), eine besondere Form der Dilatometer hat später Überreiter¹⁶⁾ ange-

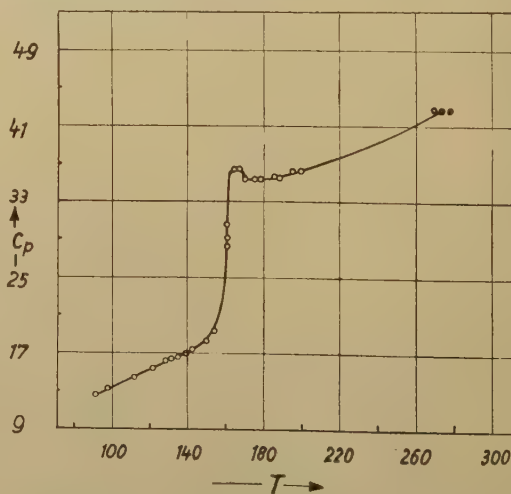


Abb. 7 Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur. (Propylenalkohol)

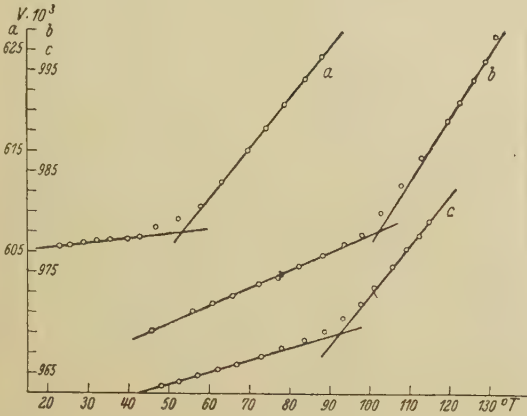


Abb. 8 Änderung des spezifischen Volumens mit der Temperatur
Polystyrol) a : M = 6100; b : M = 58700; c : M = 33000;

geben. Es ist auch versucht worden, die Dichte der Proben mit einer Mohrschen Waage aus dem Auftrieb in Wasser zu ermitteln. Natürlich kann man an Stelle der kubischen auch die lineare Ausdehnung messen. So hat Berger¹⁷⁾ eine größere Anzahl von Silikatgläsern mit einem registrierenden Dilatometer gemessen.

Auch der Brechungsindex n läßt sich heranziehen. Da die Mol-Refraktion

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot Mv$$

konstant ist, entspricht jeder Änderung des spezifischen Volumens v auch eine Änderung von n . Man erhält daher auch im n, T -Diagramm zwei Geraden, die sich bei T_E schneiden (Abb. 9)¹⁸⁾.

3. Viskosität

Der E. T. entspricht eine Viskosität von 10^{13} absoluten Einheiten. Vergleichende Messungen an Silikatgläsern, deren E.T. aus dem Volumen bekannt war, haben Jenckel und Schwittmann¹⁵⁾ angegeben. Die Methode läßt sich auch zu einer Schnellmethode¹⁹⁾ umwandeln. Da in der Umgebung von T_E

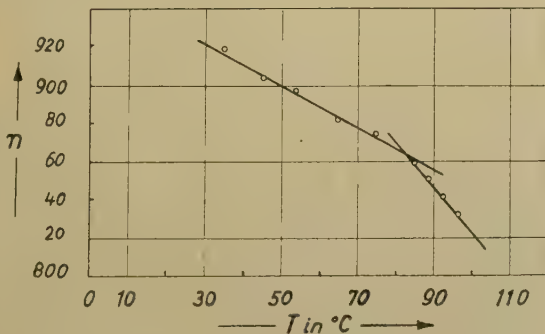


Abb. 9 Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur
(Methacrylsäure-Methylester)

die Viskosität pro 2—3⁰ Temperaturerhöhung ($T_E \cong 100^\circ \text{C}$) um das 10 fache abnimmt, ist es nicht sehr wesentlich, ob die E. T. bei $\eta = 10^{13}$ oder etwa bei 10^{11} liegt wie beim Polystyrol. Es genügt auch eine sehr grobe Messung der Viskosität, wie sie z.B. die Tiefe eines Kegel- oder Kugleindrucks oder einer Vicatnadel darstellt.

Bei der Viskosität $\eta = 10^{13}$ nehmen Spannungen rasch ab. Spannungen im Glas sind optisch an der Doppelbrechung zu erkennen. Daher kann man auch die Temperatur, bei der die Doppelbrechung, also die Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols rasch verschwindet, als E. T. betrachten. Das Verfahren, das hauptsächlich an Silikatgläsern angewandt wurde, liefert eine ein wenig niedrigere E. T. als der Knick auf der Volumenkurve. An hochmolekularen Gläsern kann diese Temperatur wesentlich tiefer liegen.

4. Dielektrische Verluste

Dipolmoleküle schwingen in Phase mit einem elektrischen Wechselfeld hin und her, wenn die innere Beweglichkeit groß ist, also bei hoher Temperatur, und sie ruhen bei sehr kleiner Beweglichkeit, also bei tiefer Temperatur. In beiden Fällen treten keine dielektrischen Verluste auf. Dazwischen liegt eine Temperatur in der Nähe der E. T., bei der die innere Beweglichkeit gerade so groß ist, daß das Dipolmolekül wohl bewegt wird, aber nur in Phase verschoben. Bei dieser Temperatur liegt ein Maximum der dielektrischen Verluste (Abb. 10). Das Maximum ist breiter, als man es für eine bestimmte Relaxationszeit berechnet, und auch nicht sehr empfindlich gegen eine geringe Änderung der Frequenz; das weist auf eine „ver-

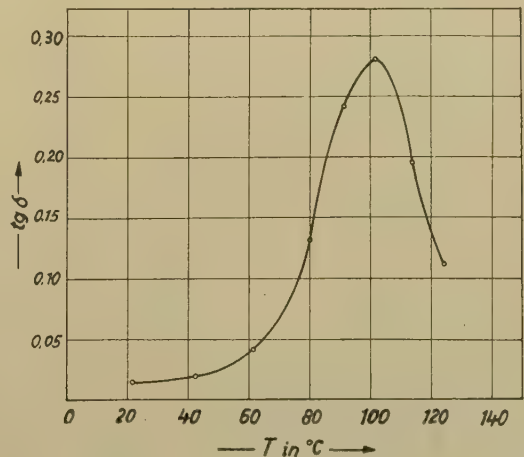


Abb. 10 Änderung der dielektrischen Verluste mit der Temperatur
(Polyvinylazetat)

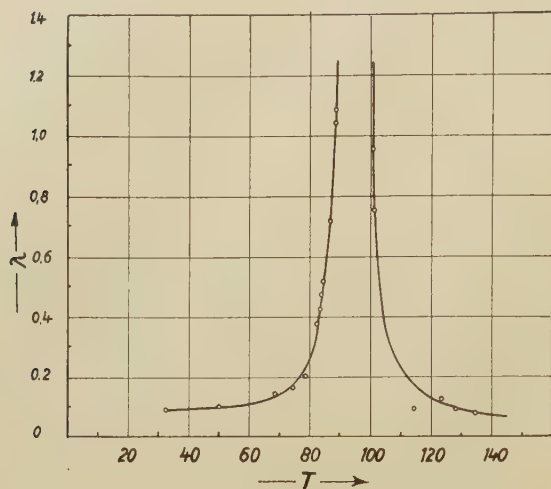


Abb. 11 Änderung der mechanischen Verluste, Dämpfung von Torsionsschwingungen mit der Temperatur (Polystyrol)

schmierte Relaxationszeit“ und die Existenz ein wenig voneinander verschiedener Bindungsmechanismen hin²⁰⁾.

5. Mechanische Verluste

Dasselbe gilt für mechanische Schwingungen und deren Dämpfung, die bei der E. T. ein Maximum erreicht (Abb. 11)²¹⁾.

6. Elektrischer Widerstand

An Silikatgläsern kann man vorteilhaft den elektrischen Widerstand, den das Glas der Wanderung von Ionen entgegensetzt, messen. Er ist proportional der Viskosität. Sein Logarithmus ändert sich mit der reziproken Temperatur auf zwei Geraden, die sich bei T_E schneiden, weil auch die Viskosität sich im eingefrorenen Zustand mit der Temperatur weniger ändert, als im Zustand inneren Gleichgewichts⁶⁾¹⁴⁾.

7. Sprödigkeit und „Brittle Point“

Schließlich kann man noch das Auftreten von Sprödigkeit als Hinweis auf die Einfriertemperatur betrachten. Tammann²²⁾ überzog ein Reagenzglas innen mit einer dünnen Schicht eines glasigen Harzes und kühlte langsam ab: wenige Grade unterhalb der E. T. zerspringt die Harzschicht, besonders wenn sie von Zeit zu Zeit angeritzt wurde. Oberhalb T_E verschwinden die Spannungen, die durch die verschiedene thermische Ausdehnung von Glas und Harz entstehen, alsbald, wobei sich das Harz plastisch verformt; unterhalb T_E bleiben diese Spannungen lange Zeit bestehen und führen zum Bruch. Tammanns Verfahren hat sich gut an niedermolekularen organischen Stoffen (Harzen) bewährt, viel schlechter an Sili-

katgläsern und gar nicht an Hochmolekularen. Letztere sind durchweg zu elastisch, als daß die kleinen Verformungen hinreichende Spannungen erzeugen könnten. Wie es scheint, kann man jedoch durch stärkere Verformung in festgelegter Weise erreichen, daß die Probe in Nähe der E. T. zerbricht. Diese Temperatur wird in Amerika, wo das Verfahren sich eingebürgert hat, bei Torsionsbeanspruchung als Flex-Brittle Point Test²³⁾ und bei Biegebeanspruchung als Bend-Brittle Point Test²⁴⁾ bezeichnet. Der Fehler soll bei sehr elastischen Materialien bis auf 25° ansteigen.

8. Vergleich dieser Verfahren

Es liegt im Wesen der E. T., daß sie von der Zeitdauer abhängt, die man für die Verschiebung der Moleküle zur Verfügung stellt. Dementsprechend friert die Schmelze bei tieferen Temperaturen ein, wenn man langsamer abkühlt oder mit kleineren Frequenzen arbeitet; ein Effekt, der freilich durch die „Verschmierung“ der Relaxationszeit etwas gemildert wird. Daher geben im allgemeinen die verschiedenen Verfahren etwas verschiedene Werte für T . Folgende Reihe ist geordnet nach steigenden Temperaturen.

Erzwungener Bruch
nach Tammann
Spezifische Wärme
Volumen und

Brechungsindex
Elektrischer Widerstand
Mechanische Verluste
Brittle point
Dielektrische Verluste

steigende Temperatur

F. Einfriertemperatur von polymeren Vinylderivaten und chemische Konstitution²⁵⁾²⁶⁾²⁷⁾.

Die E. T. wird durch alle Faktoren erhöht, die eine Verminderung der inneren Beweglichkeit bewirken. Das kann geschehen 1. durch Kräfte, die von Kettenmolekül zu Kettenmolekül wirken, und 2. durch sterische Behinderung im Bau der Moleküle. Beide setzen je nach Stärke und Ausmaß die Beweglichkeit herab. Dabei ist hier bei einer Betrachtung der E. T. an die Beweglichkeit eines oder einiger Grundmoleküle zu denken, nicht an die Beweglichkeit ganzer Ketten.

Was die Kräfte anlangt, so kann man ausgehen von den reinen aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit und ohne Doppelbindung, deren E. T. sämtlich zwischen -50 und 70° liegen. Die zwischenmolekularen Kräfte sind gering; die innere Beweglichkeit groß. Wer-

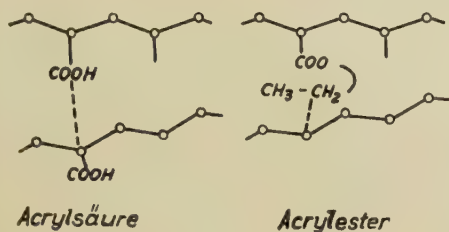


Abb. 12 Behinderung der inneren Beweglichkeit durch freie und abgeschilderte Dipolbindungen. (Polyacrylsäure und Polyacrylester)

den die Ketten durch chemische Verbindung vernetzt, so wird die Beweglichkeit etwas vermindert, z. B. um 40° in dem mit 40% Schwefel vernetzten (vulkanisierten) Kautschuk²⁶⁾ und um 25° beim Übergang von Polystyrol zum reinen Polydivinylbenzol²⁸⁾. Die Erhöhung der E. T. ist verhältnismäßig gering, weil die Vernetzung zu ziemlich weiten Maschen führt. Ausgeprägter ist die Erhöhung der E. T. bei Vernetzung durch Dipolkräfte, oder in anderer Ausdrucksweise durch Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoff, Sauerstoff oder Chlor. Beispiele dafür sind: Polyvinylchlorid (75°), Polyvinylalkohol (85°), Polyacrylnitril ($85^\circ?$), Polyacrylsäure unverestert (etwa 100°) mit E. T., die um $125-150^\circ$ über den aliphatischen Kohlenwasserstoffen liegen. Die vernetzenden Dipole müssen jedoch nicht nur stark sein, sondern sie müssen auch frei und zugänglich liegen²⁵⁾. Wenn sie abgeschildert werden, z. B. durch Veresterung, sinkt die E. T. wieder (Abb. 12). Ein gutes Beispiel geben die polymeren Ester der Acrylsäure, deren E. T. von $+3^\circ$ beim Methylester auf -60° beim n-Heptylester sinkt gegen $+100^\circ$ bei der unveresterten Säure. Die Dipolmomente sind bekanntlich in der homologen Reihe fast gleich. In noch höheren Estern steigt T_E wieder, bis auf $+35^\circ$ beim Hexadezylester, weil die sehr lange Seitenkette die Beweglichkeit hindert. Weiter wäre zu nennen Polyvinylazetat ($+40^\circ$) gegen Polyvinylalkohol (85°). Die polaren Substituenten dürfen in der Hauptkette nicht zu weit und nicht zu dicht stehen. Stehen sie zu weit, wie im Polychloropren an jedem vierten C-Atom, so erhöht sich T_E um höchstens 20° gegenüber dem Butadien*. In den weiten Maschen sind die einzelnen Atome noch genügend beweglich. Stehen sie zu dicht, wie im (glasigen) Polyvinylidenchlorid (-18°), so kommt es

ebenfalls nicht zur Dipolbindung, weil sich zwei benachbarte Ketten meist nur mit den negativen Chloratomen berühren. In den Mischpolymerisaten zwischen Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid kann man die Wirkung des zunehmenden Chlorgehalts verfolgen. Von 56,8 Gewichtsprozenten Chlor (reines Vinylchlorid) bis 66,8% hält sich T noch zwischen 70 und 80° ²⁹⁾, während bei 72,3% (reines Polyvinylidenchlorid T_E auf -18° sinkt*).

Sterische Behinderungen bestehen, wenn der Substituent aus einem großen starren Ring, z. B. aus dem Benzolring im Polystyrol (85°) oder aus dem Karbazolring im Polyvinylkarbazol besteht (Abb. 13). Bei einer Verschiebung der Grundmoleküle müssen sich die in den Seitenketten liegenden Ringe um relativ große Strecken verschieben, weil die Verschiebung fast immer mit einer Verdrehung in der Hauptkette verbunden sein wird. Die innere Beweglichkeit wird also vermindert, und die E. T. liegt verhältnismäßig hoch. Ist dagegen wie im Polybutadien die Seitenkette kurz und leicht beweglich, so liegt umgekehrt die E. T. tief.

An dieser Stelle mag auch die leichtere Drehbarkeit im cis-Kautschuk (-68°) gegenüber dem Trans-Guttapercha (-53°) angeführt sein (Abb. 14).

Schließlich kann auch die freie Drehbarkeit in der Hauptkette durch den oder die Substituenten sterisch vermindert sein. Um diese Verminderung zahlenmäßig fassen zu können, wurde mit den raumgerechten Atommodellen nach Stuart eine Kette aus zwei Grundmolekülen hergestellt. Hält man jetzt die freien Valenzen an den Enden derart in ihrer Lage fest, daß sie auf einer Geraden liegen, die der Längsachse des ausgestreckten

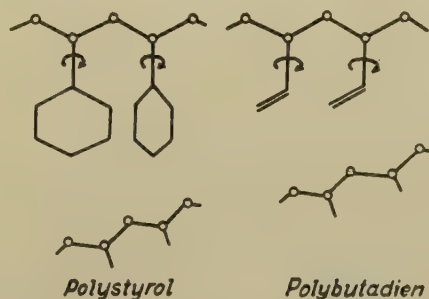


Abb. 13 Behinderung der inneren Beweglichkeit durch große, starre Ringe (Polystyrol und Polybutadien)

*) Völlig andere Werte von T_E werden für Chlorkautschuk (100°) und Kautschukhydrochlorid (95°) in einer Diskussionsbemerkung zum Vortrag Tuckett angegeben.

*) Wenn die Dipolkräfte hauptsächlich in der eigenen Kette wirken würden, sollten sie gerade zu einer starken Versteifung beim Vinylidenchlorid führen, also zu einer hohen Einfriertemperatur.

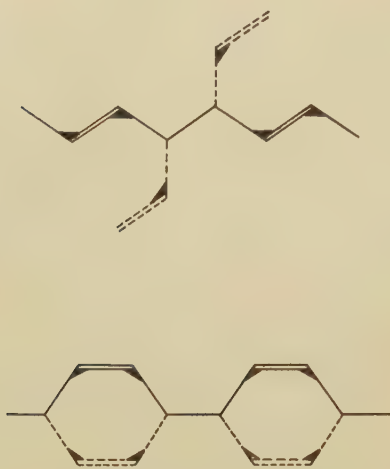


Abb. 14 Unterschiedliche Beweglichkeit in einer cis- und einer trans-Form (Kautschuk und Guttapercha)

Kettenmoleküls entspricht, so kann man die mittleren Bindungen im Modell maximal um bestimmte Winkel drehen. Die Winkel stellen ein Maß der Beweglichkeit dar. Im Falle des Methacrylesters verglichen mit dem Acrylester wird durch die zusätzliche Methylgruppe die Drehbarkeit am Modell von 250° auf 50° herabgesetzt, dementsprechend steigt die E. T. von etwa 0° auf 84° . Im Polyisopren verglichen mit dem Polybutadien erscheint der Drehwinkel beim 1,2 Polymerisat viel weniger und vom 1,4 Polymerisat praktisch überhaupt nicht herabgesetzt. Dem entspricht es, daß in diesen Polymerisaten die E. T. nicht allzu weit voneinander verschieden sein dürfte. — Beim Polyisobutadien hat sich diese Betrachtungsweise nur mit zusätzlichen Annahmen durchführen lassen.

G. Binäre organische Gläser; die Wirkung der Weichmacher

1. Stellt man Gläser aus zwei Komponenten her, die sich ineinander lösen, so ändert sich T_E monoton mit der Zusammensetzung von dem Wert der einen Komponente zu demjenigen der anderen Komponente*).

Eine lineare Änderung über den ganzen Konzentrationsbereich wird man im allgemeinen nicht erwarten dürfen, daher ist es an dieser Stelle auch müßig zu erörtern, ob Molenbrüche, Volumenbrüche oder welches Maß sonst zur Darstellung des Mischungsverhältnisses angebracht sei. Für

*) Man darf keineswegs ein Diagramm erwarten, das dem eutektischen Schmelzdiagramm entspricht; da es sich hier um eine homogene Phase handelt, ist am ersten noch der Vergleich mit den Änderungen einer Eigenschaft in einer Mischkristallreihe angebracht.

hinreichend kleine Zusätze der zweiten Komponente läßt sich natürlich die Änderung der E. T. in jedem Konzentrationsmaß als Gerade wiedergeben. E. T. von Brucin/Salicin-Gläsern (von 78 bis 43°) und Piperin/Salicin-Gläsern (von 43 bis 0°) sind von Tamman²⁾, solche von Glukose/Glyzerin-Gläsern (von 27 bis -87°) von Parks und Gilkey³⁰⁾ mitgeteilt worden*).

Die Erniedrigung der E. T. hat eine besondere technische Bedeutung beim Zusatz sogenannter Weichmacher (W. M.) zu hochmolekularen Polymerisaten gefunden. Ein technisch brauchbarer Weichmacher, zugesetzt in Mengen von 30—40 Gewichtsprozenten soll außerdem die Festigkeit des Materials möglichst wenig herabsetzen und weiter gute Löslichkeit (Gefahr des Ausschwitzens) und geringe Flüchtigkeit (Gefahr der Versprödung) aufweisen. Auf diese letzteren Punkte kann hier nicht näher eingegangen werden. Trotz der großen technischen Bedeutung liegen Untersuchungen über die Erniedrigung der E. T. mit systematisch variierten Weichmachern, z. B. in homologen Reihen kaum vor. Hier ist eigentlich nur eine Arbeit von Zhurkow und Lerman³¹⁾ anzuführen, deren Nachprüfung mir jedoch sehr wünschenswert erscheint**).

Danach wird die E. T. des Polymethacrylsäuremethylesters durch W. M. ganz verschiedener chemischer Natur um den gleichen Betrag erniedrigt, wenn sie in gleichen molaren Konzentrationen vorliegen (Abb. 15). (Als Konzentrationsangabe wird der Ausdruck $y = \frac{100 w_1}{M_1}$ ($100 w_1 = \text{Gew.}\%$ des W. M., $M_1 = \text{Molekulargewicht des W. M.}$) verwandt. Es gilt also hier

$$\Delta T = k \cdot y \quad (12)$$

mit $k = 230$. Das gleiche soll für ein Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat gelten mit den W. M. Acrylnitril-Bromtoluol, Schwefelkohlenstoff, Äthylazetat und Azeton mit $k = 190$. Dagegen soll die weichmachende Wirkung der Kohlenwasserstoffe auf Polyisobutylen mit wachsender Anzahl n der C-Atome im W. M. nach der Formel zunehmen:

$$\Delta T = (83 + n \cdot 16,5) y \quad (13)$$

und ebenso für Polybutadien

$$\Delta T = (83 + n \cdot 14) y \quad (14)$$

*) Ähnlich in Mischpolymerisaten, z. B. von Styrol und Acrylsäuremethylester, vgl. E. Jenckel, Kunstst. 31, 213 (1941).

**) Die Originalarbeit war mir nicht zugänglich; einige Ergebnisse werden von Boyer und Spencer³²⁾ mitgeteilt.

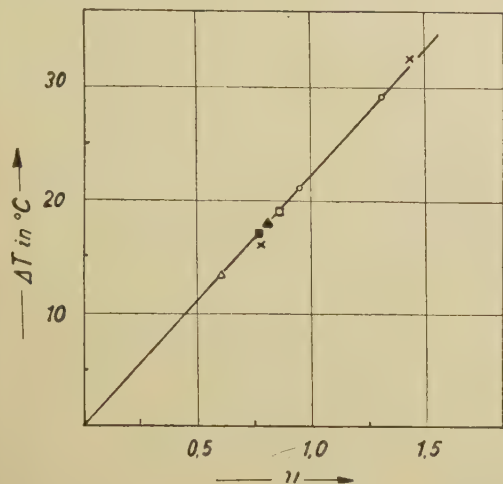


Abb. 15 Erniedrigung der E. T. mit dem molaren Gehalt an verschiedenen Weichmachern. (Zhurkow und Lerman)
 Δ Acetophenon, $\blacksquare$ Benzylalkohol, $\blacktriangle$ Kohlenstoff-Tetrabromid,
 $\square$ Propylazetat, $\circ$ Azeton, $\times$ Chloroform (nach eigenen Messungen)

Weiter seien Messungen von Boyer und Spencer³³⁾ an Polystyrol aufgeführt. Man beobachtet hier, wie wohl meist, daß die ersten Zusätze an W. M. am stärksten erniedrigen. Die Erniedrigung läßt sich zwischen $w_2 = 1$ und $w_2 = 0,8-0,5$, also bei kleinen Zusätzen wiedergeben mit

$$\frac{1}{T_E} = \frac{1}{T_{E_0}} + b(1 - \sqrt{w_2}) \quad (15)$$

($100 w_2 = \text{Gew.}\%$ des Polymerisats, $100 w_1 = \text{Gew.}\%$ W. M.). Für hinreichend kleine Zusätze geht diese Gleichung über in

$$\Delta T = T_{E_0} - T_E = \frac{1}{2} b \cdot W_1 = k \cdot y. \quad (16)$$

Man erhält (für $w_1 \gg 1$)

W. M.	$\frac{dT}{d(100 W_1)} = \frac{\text{Erniedrigung}}{\text{Gew.}\%}$	k
Styrol, monomer	8,6°	890
Äthylbenzol	14,0°	1490
Dibutylphthalat	5,7°	1580
Diphenylphthalat	3,5°	1150

Wenn auch k nicht konstant ist, so variiert es doch nicht allzu sehr.

Ferner sei auf die ausführliche Arbeit von Eiken, Alfrey, Janssen und Mark³⁴⁾ über Polyvinylchlorid, weichgemacht mit Triäthylphosphat und Triäthylphosphat hingewiesen, die insbesondere auf das mechanische Verhalten eingehen. Weitere Literaturangaben hauptsächlich über Triäthylphosphat bei Boyer und Spencer³²⁾.

2. Wir suchen eine molekulare Vorstellung zu gewinnen. Wir denken uns zwei Kettenmoleküle und dazwischen ein W. M.-Molekül aufgezeichnet. Bei gleichem Gehalt an Weichmacher, ausgedrückt in Grundmolenbrüchen, wird die E. T. nur wenig erniedrigt werden, wenn die van der Waalsschen Kräfte zwischen W. M. Molekül und Kettenmolekül sehr stark sind, und umgekehrt stark erniedrigt werden, wenn diese Kräfte klein sind. Im ersteren Fall nämlich wird es verhältnismäßig schwer sein, das Grundmolekül in der Kette gegen das W. M. Molekül zu bewegen, im letzteren Fall wird das leicht sein. Da es sich bei der Beweglichkeit um einen kinetischen Vorgang, nicht um ein Gleichgewicht handelt, sollte man genauer nicht die Bindungskräfte bzw. Bindungsenergien, sondern die Aktivierungsenergien betrachten. Man kann dann in Anlehnung an die bekannte Einteilung der Lösungen folgende Fälle unterscheiden:

$$Q_{12} > \frac{1}{2}(Q_{11} + Q_{22}) \text{ Lösung mit „Solvations“tendenz}$$

$$Q_{12} = Q_{11} = Q_{22} \text{ oder sogar } Q_{12} = \frac{1}{2}(Q_{11} + Q_{22})$$

indifferente Lösung

$$Q_{12} < \frac{1}{2}(Q_{11} + Q_{22}) \text{ Lösung mit „Aggregations“tendenz}$$

Die Aktivierungsenergien werden den Bindungsenergien einigermaßen parallel gehen. — Hochmolekulare Stoffe werden durch tropfbarflüssige W. M. in jedem Fall weicher gemacht, da die starke Valenzbindung in der Hauptkette des Polymeren nicht überboten werden kann.

Die Einführung von Aktivierungsenergien bringt es mit sich, daß man die Konzentration zweckmäßig in Grundmolenbrüchen angibt. Hierbei wird also angenommen, daß ein W. M.-Molekül im wesentlichen nur von dem Grundmolekül gebunden wird, das es berührt, und nicht von weiter entfernten Grundmolekülen.

Diese Voraussetzung wird nicht immer erfüllt sein, z. B. nicht bei ziemlich großen W. M.-Molekülen. Dann wird die Erniedrigung der E. T., verglichen bei gleicher grundmolarer Konzentration, größer sein. Wenn jedoch das Polymerisat einen Dipol, möglichst freiliegend, enthält, dann wird die Dipolbindung viel fester als andere Bindungen sein, und dann ist es nicht mehr so wesentlich, ob das W. M. Molekül etwas größer oder kleiner ist. Vielleicht lassen sich die überraschenden Ergebnisse von Zhurkow und Lerman so verstehen.

3. Stark wirkende W. M., die nach Vorstehendem locker gebunden sind, entweichen schnell aus der Lösung. Z. B. dunstete eine dünne Lösung von Polymethacrylester in Methylazetat in 24 Stunden auf 9 Gew. % Methylazetat ein, eine Lösung in Chloroform unter den gleichen Bedingungen nur auf 26 Gew. % und erst nach 6-stündigem Erhitzen auf 120° auf 9 Gew. %, obwohl die Siedepunkte der beiden W. M. sehr dicht beieinander liegen. Die E. T. wird durch den Ester um 5,4°, durch das Chloroform nur um 1,7° pro 1 Gew. % herabgesetzt. Ähnlich haben Eiken, Alfrey, Janssen und Mark³⁴⁾ gezeigt, daß W. M. umso besser mit Mineralöl zu extrahieren sind, je wirksamer sie sind. Auf den Nachweis von Solvaten durch Messung der dielektrischen Verluste durch Würstlin³⁵⁾ sei in diesem Zusammenhang hingewiesen.

4. Die W. M., die sich technisch am besten bewährt haben, sind meist solche mit zwei oder drei polaren Gruppen, z. B. die Ester der zweibasischen Phtalsäure, Sebacinsäure, Adipinsäure und der dreibasischen Phosphorsäure. Man möchte glauben, daß mit diesem W. M. die polaren Kettenmoleküle zu Bindungen mit einer Lebensdauer von Stunden oder Tagen vernetzt werden könnten. Das schließt nicht aus, daß die Kohlenwasserstoffreste in diesen technischen Weichmachern die Beweglichkeit der Grundmoleküle erhöhen, mit anderen Worten die E. T. herabsetzen. Es entsteht also im Sinne der Vorstellung Kuhns ein hochelastisches Material.

5. Es liegt nahe, einen Zusammenhang zwischen der die E. T. erniedrigenden Wirkung eines W. M. und seinem Charakter als gutes oder schlechtes Lösungsmittel zu vermuten. Als Maß für diesen Charakter haben Huggins³⁶⁾ und Flory³⁷⁾ eine Konstante μ eingeführt. Sie tritt auf in einer thermodynamischen Gleichung für die Aktivität hochmolekularer Lösungen

$$\ln a_1 = \ln x_1' + \left(1 - \frac{1}{P}\right) x_2' + \mu x_2'^2 \quad (17)$$

(a_1 = Aktivität, P = Polymerisationsgrad, x_1' , x_2' = Grund-Molenbruch). Der Wert μ soll die „Mischungswärme, Abweichungen von der völligen Regellosigkeit und andere Faktoren“ berücksichtigen, besonders auch wohl den abnormen Wert der Lösungsentropie in hochmolekularen Lösungen. Für große positive Werte von μ führt die Rechnung zur Entmischung in zwei flüssige Phasen. In einem solchen System liegt also ein aus-

gesprochen schlechtes Lösungsmittel vor. Bei kleinen und negativen Werten existieren nur homogene Lösungen bei allen Mischungsverhältnissen, je stärker negativ μ , desto besser ist das Lösungsmittel.

Es scheint nun, worauf Boyer und Spencer³⁸⁾ hinweisen, daß sowohl schlechte wie auch gute Lösungsmittel die E. T. des Polyvinylchlorids besonders stark herabsetzen, während indifferenten Lösungsmittel eine geringere Herabsetzung bewirken. Während die starke Weichmacherwirkung der locker gebundenen, schlechten Lösungsmittelmoleküle durchaus verständlich ist, ist die ebenfalls starke Wirkung der guten Lösungsmittel viel schwerer zu begreifen. Eine Bestätigung an anderen Systemen ist jedenfalls nötig.

6. Man kann auch Betrachtungen über die W. M.-Wirkung unter Verzicht auf molekulare Vorstellungen anstellen, indem man die Viskosität der Mischung aus der der Komponenten zu errechnen sucht und schließlich die Temperatur der Viskosität $\eta = 10^{13}$ als E. T. betrachtet. Wie erwähnt, muß die E. T., unbeschränkte Löslichkeit vorausgesetzt, von dem Wert für das reine Polymere zu dem für den reinen W. M. (für Trikresylphosphat —52°) absinken. Je tiefer also die E. T. des W. M., desto stärker im allgemeinen die weichmachende Wirkung in kleinen Konzentrationen. Diese Regel ist wohl zuerst von Leilich³⁸⁾ ausgesprochen und mit großem Streubereich auch bestätigt worden. Aus folgenden Gründen kann die Regel von Leilich nur sehr roh gelten: Die Viskosität der tropfbaren W. M. wird hauptsächlich durch Q und A , die Viskosität in der Umgebung der E. T. aber sehr wesentlich durch K (vgl. Abb. 6) bestimmt. Diese Werte stehen in keiner erkennbaren Beziehung zueinander. Weiter wird stillschweigend vorausgesetzt, daß die Viskosität der Mischung sich bei allen Systemen nach der gleichen Mischungsregel errechnen läßt.

7. Nur in indifferenten Lösungen kann man vielleicht ein allgemein gültiges und einfaches Mischungsgesetz erwarten. Bei kleinen Viskositäten, also bei tropfbaren Flüssigkeiten hat sich der empirische Ansatz

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 \quad (18)$$

(η, η_1, η_2 = Viskosität der Mischung bzw. der Komponenten 1 und 2, x_1, x_2 = Molenbruch) bewährt³⁹⁾. Wir wollen ihn auch hier (jedoch mit den Grundmolenbrüchen x_1' und x_2') verwenden.

Dann erhält man mit Gl. (11)

$$\begin{aligned} \frac{Q}{RT} + \frac{Q}{RT} \cdot K \cdot e^{\frac{Q}{RT}} + \ln A \\ = x_1' \left(\frac{Q_1}{RT} + \frac{Q_1}{RT} K_1 \cdot e^{\frac{Q_1}{RT}} + \ln A_1 \right) \\ + x_2' \left(\frac{Q_2}{RT} + \frac{Q_2}{RT} K_2 \cdot e^{\frac{Q_2}{RT}} + \ln A_2 \right) \end{aligned} \quad (19)$$

Nehmen wir nun weiter näherungsweise an

$$\left. \begin{aligned} Q = Q_1 = Q_2 \quad (\text{ind. Lösg.}) \\ \ln A = \ln A_1 = \ln A_2 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

entsprechend der Feststellung, daß diese Werte bei verschiedenen Stoffen nicht allzu verschieden sind, so wird aus (19)

$$K = x_1' K_1 + x_2' K_2 \quad (21)$$

Zur Bestimmung der Temperatur von $\eta = 10^{13}$ ist anzusetzen

$$\log \eta = 13 = \frac{MQ}{RT_E} \left(1 + K \cdot e^{\frac{Q}{RT_E}} \right) + \ln A$$

$$\text{oder } 13 \frac{RT_E}{MQ} - 1 - \log A \frac{RT_E}{MQ} = K \cdot e^{\frac{Q}{RT_E}} \quad (22)$$

Obwohl sich T_E mit der Zusammensetzung ändert, ist doch die linke Seite der Gl. (22) fast konstant verglichen mit der

Änderung von $e^{\frac{Q}{RT_E}}$ auf der rechten Seite. Wir setzen daher die linke Seite gleich B constans und erhalten

$$B = K \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \quad (23)$$

und mit (21) und (22)

$$\frac{1}{T_E} = \frac{R}{Q} [\ln B - \ln (x_1' K_1 + x_2' K_2)] \quad (24)$$

Bei einem W. M. liegt die E. T. naturgemäß stets wesentlich tiefer als im Polymerisat. Für mittlere Werte für Q und A ist dann K_1 (W. M.) um etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner als K_2 (Polymerisat). Man kann also für alle Mischungsverhältnisse von $x_2' = 1$ bis $x_2' \cong 0,1$ den Summanden $x_1' K_1$ vernachlässigen und erhält dann

$$\frac{1}{T_E} = \frac{R}{Q} [\ln B - \ln x_2' K_2] = \frac{R}{Q} [\ln B' - \ln x_2'] \quad (25)$$

Danach hängt die E. T. nicht mehr von der Konzentration des W. M., sondern nur noch von der Konzentration des Polymerisats ab. Schließlich ist es noch zweckmäßig, die Abnahme der E. T. gegenüber der E. T. des reinen Polymerisats T_{E_0} zu betrachten.

$$\frac{1}{T_E} - \frac{1}{T_{E_0}} = - \frac{R}{Q} \ln x_2 \quad (26)$$

oder

$$\Delta T = T_{E_0} - T_E = - \frac{RT_{E_0} \cdot T_E}{Q} \ln x_2 \cong - \frac{RT_{E_0}^2}{Q} \ln x_2 \quad (27)$$

oder auch für ausgesprochen kleine Zusätze des W. M.

$$\Delta T \cong \frac{RT_{E_0}^2}{Q} \cdot x_1' \quad (28)$$

8. In etwas anderer Weise haben früher Boyer und Spencer³²⁾ die Herabsetzung der E. T. zu errechnen versucht. Sie gehen aus von einer von Flory⁴⁰⁾ angegebenen Formel für die Viskosität konzentrierter Lösungen.

$$\log \eta = A + B \sqrt{W_2} \quad (29)$$

die sie noch durch ein Temperaturglied erweitern.

$$\log \eta = A + B \sqrt{W_2} + Q/RT \quad (30)$$

Hieraus folgt leicht für $\log \eta = 13$

$$\frac{1}{T_E} = \frac{BR}{Q} (D - \sqrt{W_2}) \quad (31)$$

oder

$$\Delta T = T_{E_0} - T_E = \frac{BR T_{E_0}^2}{Q} (1 - \sqrt{W_2}) \quad (32)$$

und für hinreichend kleine Zusätze des W. M.

$$\Delta T = \frac{BR T_{E_0}^2}{Q} \cdot \frac{1}{2} W_1 \quad (33)$$

Setzt man für w_2 und w_1 die Grundmolenbrüche x_1' bzw. x_2' ein, so werden die Gleichungen (28) und (33) identisch. Aber auch für höhere W. M. Konzentrationen, nämlich im Bereich von $x_2' = 1$ bis $x_2' = 0,4$, sind die Werte $-\ln x_2'$ aus Gl. (27) und $(1 - \sqrt{x_2'})$ aus Gl. (32) fast proportional, wie die Zahlenrechnung zeigt; es gilt nämlich

$$-\log x_2' \cong (1 - \sqrt{x_2'}) \quad (34)$$

Jedoch kann man aus dieser auf Flory zurückgehenden Betrachtung nicht ableiten, daß die Erniedrigung der E. T. von der Natur des W. M. unabhängig ist.

9. Wir vergleichen mit dem oben (S. 168) mitgeteilten experimentellen Ergebnissen, wobei wir beachten, daß der Ausdruck $y = \frac{100 w_1}{M_1}$ ungefähr dem Grundmolenbruch x_1' proportional ist. Gl. (28) mit seiner Unabhängigkeit von der Natur des W. M. entspricht dem überraschenden Befund von Zhurkow und Lerman. (Auf eine eigene Theorie Zhurkows⁴¹⁾, referiert bei Boyer und Spencer³²⁾, sei hingewiesen). Gl. (27) bzw. (32) wird an Polystyrol bezüglich der Gestalt der Kurve erfüllt, aber nur mangelhaft in Bezug auf die Konstanz des Faktors. Weiter lassen sich zur Prüfung von Gl. (27) die Messungen von Parks und Gilke über den ganzen Konzentrationsbereich heranziehen. Sie weichen etwas von der Geraden ab.

Zum Schluß sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der Ansatz zu dieser Rechnung in den Gl. (18) und (20) sehr einschneidende Näherungen verwendet, daher sind Abweichungen in den experimentellen Ergebnissen durchaus verständlich*).

H. Silikatgläser

1. Über die Struktur des reinen Quarzglas SiO_2 hat Zachariasen die in Abb. 16 wiedergegebene Anschauung entwickelt. Danach bleiben die aus der Kristall-Chemie bekannten Koordinationszahlen des Si und O mit den Werten 4 bzw. 2 auch in der Schmelze und im Glas erhalten. Es existiert also eine Nahordnung, nicht aber die typische Fernordnung der Kristalle. Man kann diese Struktur als ein räumliches Netzwerk mit mehr oder weniger großen Maschen beschreiben. Röntgenographisch läßt sich der Si-O-Abstand und die Koordinationszahlen bestätigen.

Die Bindungen zwischen O und Si stellt man sich auch in der Schmelze gewöhnlich recht fest vor. Der Grund für diese Annahme ist die verhältnismäßig hohe Viskosität, verglichen mit anderen anorganischen Schmelzen. Ob es sich dabei um Ionen- oder Atombindungen handelt, ist wohl lange Zeit recht unsicher gewesen; neuerdings ist durch die Bestimmung der Elektronenverteilung eine gemischte (Atom-Ionen) Bindung festgestellt worden⁴³⁾. Das Netzwerk muß jedoch an umso mehr Stellen aufgerissen sein, je höher die Temperatur ist, weil sonst ein viskoses Fließen nicht möglich wäre. Es liegt nahe anzunehmen, daß die bei der E. T. vorhandenen Risse bei weiterer Abkühlung erhalten bleiben. Zerrissene Hauptvalenzen würden bei organischen Gläsern im allgemeinen zu chemischer Zersetzung

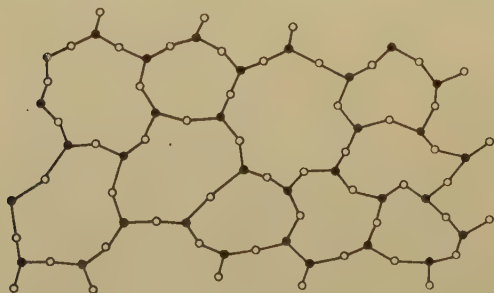


Abb. 16 Netzwerkstruktur eines Glases mit der Koordinationszahl 3 (Zachariasen)

*) Vgl. E. Jenckel u. J. Heusch, Kolloid-Z. 118, 56 (1950).

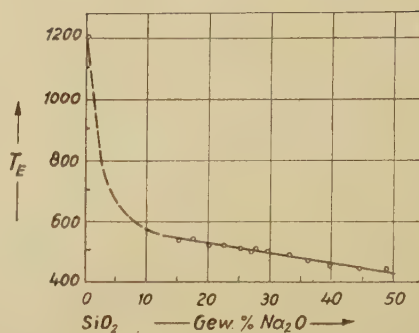


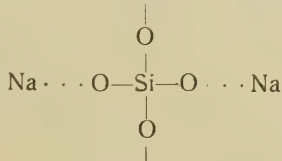
Abb. 17 Erniedrigung der E. T. des Quarzes durch Zusatz von Na_2O

führen. Nicht so hier: Nach dem Zerreißen einer Si-O-Bindung verbindet sich das freie Si-Atom mit einem anderen freien O-Atom zu einer gleichwertigen Bindung.

Die E. T. des Quarzglas liegt bei 1000—1200°. Während bei den organischen Gläsern eine innere Beweglichkeit nach Überwindung der schwachen van der Waalschen Kräfte möglich ist, sind beim Quarzglas die starken Bindungen vom Si zum O zu überwinden. Aus diesem Grund liegt die E. T. so hoch. Freilich kommt es auch auf die Koordinationszahl an, die wesentlich ist für den Gesamtzusammenhalt des Netzwerks, also für die Größe K in Gl. (11). Im B_2O_3 -Glas dürfte die Bindungsfestigkeit B-O kaum geringer sein als die der Si-O-Bindung, dennoch liegt wegen der kleineren Koordinationszahl 3 die E. T. viel tiefer, bei 250°.

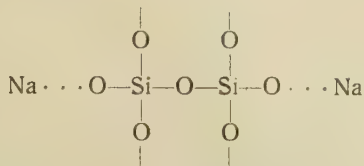
2. Der Zusatz von Na_2O und anderen Alkalien bewirkt einen außerordentlich starken Abfall der E. T. (Abb. 17). Zwar sind zwischen null und 17 Gew. % Na_2O die Messungen unsicher, weil die Schmelzen leicht kristallisieren. Bei 17% jedoch beträgt die E. T. bereits 530°, um nach weiterem Na_2O -Zusatz bei 50% auf nur 440° zu sinken⁴⁴⁾. In der üblichen Annahme werden durch das Na Trennstellen im Netzwerk des Quarzes gebildet⁴⁷⁾, die für die Herabsetzung der Viskosität und der E. T. verantwortlich sind. Immerhin haben der so ungemein steile Abfall der E. T. in den alkaliarmen und die geringe Änderung in den alkalireichen Gläsern Dietzel⁴⁵⁾ veranlaßt, eine grundsätzlich andere Struktur, nämlich unverbundene „metasilikatische“ Gruppen neben vernetzten anzunehmen, und ähnlich hat Hartleif⁴⁶⁾ an niedermolekulare Moleküle in den alkalireichen Gläsern gedacht. Folgender Vergleich mit den organischen Gläsern läßt jedoch den steilen Anstieg der E. T. mit abnehmendem Na_2O -Gehalt nicht mehr so ungewöhnlich erscheinen.

Gehen wir aus vom Meta-Silikat $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (50% Na_2O). Denkt man sich das Na_2O in das Netzwerk des Quarzglas eingelagert, so entsteht folgende Struktur:



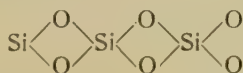
— = (gemischte) Atombindung, ... = Ionenbindung.) Dieses Strukturelement hat bereits die richtige Zusammensetzung, nämlich 1 Si-, 2 Na- und $2 + \frac{2}{2} = 3$ O-Atome. An ihm befinden sich 2 freie Valenzen (in abgekürzter Darstellung in Abb. 18a wiedergegeben), an denen die Kette weiter wächst, es kann also nur ein lineares Kettenmolekül entstehen. Durch andere Anlagerung der Na-Atome kann man erreichen, daß das Kettenmolekül kurze Verzweigungen erhält, worauf hier nicht weiter eingegangen sei. Jedenfalls entstehen keine Vernetzungen.

Für das Disilikat $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ läßt sich die Gruppe wie folgt formulieren:



An diesem Strukturelement befinden sich 4 freie Valenzen (Abb. 18b). Anlagerungen weiterer gleicher Strukturelemente führt dann zur Vernetzung. Die kleinste Masche entsteht, wenn ein einziges weiteres Strukturelement angelagert wird (Abb. 18c). Im allgemeinen werden sich die Strukturelemente nicht in dieser Weise vereinigen, sondern es werden größere Maschen entstehen wie z. B. in Abb. 18d. Entsprechend erhält man für das Tri- und Tetrasilikat Strukturelemente mit 6 und 8 freien Valenzen. Jedoch werden die Maschen im Durchschnitt umso kleiner werden, je mehr freie Valenzen am einzelnen Strukturelement vorhanden sind, denn dann ist die Chance größer, daß mit wenigen, im Grenzfall mit 2 Strukturelementen 1 Masche gebildet wird. Im letzteren Fall enthält die Masche 4 Si- und 4 O-Atome. Auch Maschen mit 3 Si- und 3 O-Atomen könnte man sich vorstellen.

Es kann also das Metasilikat nur unvernetzte Ketten bilden. Erst bei Alkali-Entzug entstehen zunächst weite, später immer engere Maschen. (Dabei sind allerdings Strukturen der Art



außer acht gelassen).

3. Wir vergleichen mit dem Verhalten organischer Gläser und unterteilen grob in weitmaschige Vernetzung zwischen 50 und 17% Na_2O und enge Vernetzung im reinen Quarz. Die Vernetzung im reinen Divinylbenzol führt zu weiten Maschen, die mindestens 6 C-Atome und 2 Benzolringe enthalten, und bringt eine Erhöhung der E. T. um $25^\circ = 7\%$ der absoluten E. T. des Polystyrols. Entsprechend enthalten die Maschen des vulkanisierten Kautschuks mindestens 14 C- und 2 S-Atome (bei 1,2 Polymerisaten), und die E. T. liegt um $40^\circ = 19\%$ der absoluten E. T. des unvulkanisierten Kautschuks höher. Der Anstieg zwischen 50 und 17% Na_2O beträgt $70^\circ = 9,8\%$ der absoluten E. T. des Metasilikats.

Andererseits bewirkt die enge Vernetzung des Vinylchlorids mit Maschen, die 6 C- und 2 Cl-Atome enthalten, gegenüber dem Polyäthylen eine Erhöhung um $145^\circ = 71\%$ der absoluten E. T. des Polyäthylens. Die E. T.

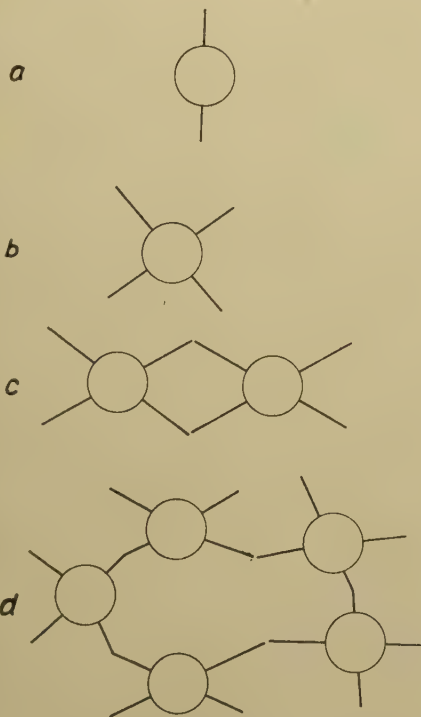


Abb. 18 a) Abgekürzte Darstellung eines Strukturelementes des Natriummetasilikats mit 2 freien Valenzen. b) Strukturelement des Natriumdisilikats mit 4 freien Valenzen. c) 2 Strukturelemente des Disilikats bilden eine enge Masche d) 2 Strukturelemente des Disilikats bilden eine weite Masche

des reinen Quarzglas liegt um 560—760°, das sind 79 bzw. 107% der absoluten E. T. des Metasilikats, höher als dieses. Man sieht, daß die E. T. des Metasilikats verhältnismäßig in etwa der gleichen Weise bei Na-Entzug ansteigt, wie die der organischen Gläser bei weitmaschiger und engmaschiger Vernetzung.

Tabelle 1

Zusammenstellung von Einfriertemperaturen.

Polyäthylen	—68 ²⁷⁾
Kautschuk	—65 bis —72 ²⁷⁾ 28)
Guttapercha	—53 ²⁷⁾
Polybutadien	—68 ²⁷⁾
Polychloropren	—50 bis —70 ²⁷⁾
Polyisobutylen	—65 ²⁸⁾
Neopren	—38 ²⁹⁾
Thiokol	—28 ²⁹⁾
Polyvinylidenchlorid	—18 ²⁷⁾
Polyurethan	
(Aus Butandiol und Hexan- diisocyanat) etwa	—20 ⁴⁸⁾
Polyvinyläthyläther unter	—10 ²⁵⁾
Polyvinylisobutyläther u.	—10 ²⁵⁾
Polyacrylsäuremethylester	0 bis 3 ⁴⁹⁾ 27)
Polyvinylazetat	24 bis 30 ²⁵⁾ 27) 18)
Polyvinylchlorazetat	28 bis 30 ¹⁸⁾
Polyvinylalkohol	85 ²⁵⁾ 27)
Polyvinylnitril	85 (?) 27)
Polyvinylchlorid	70 bis 77 ²⁵⁾ 29) 49)
Polymethacrylsäuremethylester	75 bis 85 ⁴⁸⁾ 18)
Polyvinylcarbazol	84 ²⁵⁾
Polystyrol	83 ¹³⁾ 50)
Polystyrol (umgefällt)	100 bis 105 ¹³⁾
Polydivinylbenzol	106 ²⁸⁾
Polyacrylsäure (unverestert)	80 bis 95 ⁵¹⁾
Polyacrylsäureheptylester	—60 ²⁷⁾
Polyacrylsäurehexadecylester	35 ²⁷⁾
Polymethacrylsäuremethylester	72 ¹⁸⁾
Polymethacrylsäurebutylester	17 ¹⁸⁾
Selenglas	30 ⁴⁾
B ₂ O ₃	245 ⁵²⁾ 53)
Na ₂ O · 2 B ₂ O ₃	428 ⁵⁴⁾
Na ₂ O · 4 SiO ₂	520 ⁴⁴⁾
SiO ₂ (Quarzglas)	1000 ⁵⁵⁾ bis 1200 ⁵⁶⁾ 57)

Literaturverzeichnis

- 1) G. Tammann, Aggregatzustände.
- 2) G. Tammann, Der Glaszustand (Leipzig 1933).
- 3) F. Simon, Z. anorg. u. allg. Chem. **233**, 219 (1931) (dort frühere Lit.).
- 4) E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43**, 796 (1937); **45**, 202 (1939); Glastechn. Ber. **16**, 191 (1938).
- 5) R. S. Spencer u. R. F. Boyer, J. appl. phys. **17**, 398 (1946).

- 6) H. R. Lillie, J. am. chem. Soc. **16**, 619 (1933); W. Hähnlein u. M. Thomas, Glastechn. Ber. **12**, 109 (1934).
- 7) A. Smekal, Erg. ex. Naturw. **15**, 174 (1936).
- 8) H. Specker, Kolloid-Z. **114**, Nr. 2 (1949).
- 9) P. Ehrenfest, Ak. Wetensch. (Amsterdam) Proceedings **36**, 3 (1933).
- 10) v. Laue u. Justi, Z. techn. Phys. **12**, 66 (1934); **15**, 521 (1934).
- 11) E. Jenckel, Z. phys. Chem. A **184**, 309 (1939).
- 12) G. Tammann u. W. Hesse, Z. anorg. u. allg. Chem. **156**, 245 (1926).
- 13) E. Jenckel u. K. Überreiter, Z. phys. Chem. A **182**, 361 (1938).
- 14) E. Berger, M. Thomas u. W. S. Turner, Glastechn. Ber. **12**, 172 (1934).
- 15) E. Jenckel u. A. Schwittmann, Glastechn. Ber. **16**, 163 (1938).
- 16) K. Überreiter, Chem. Techn. **15**, 5 (1942).
- 17) E. Bergner, Z. techn. Phys. **15**, 444 (1934).
- 18) noch unveröffentlicht, vgl. a. R. H. Wiley, J. pol. Sc. **2**, 10 (1947); **3**, 455 (1948).
- 19) E. Jenckel, Z. anorg. u. allg. Chem. **216**, 367 (1934).
- 20) W. Holzmüller, Phys. Z. **42**, 273 (1941).
- 21) E. Jenckel u. H. Hertog (noch unveröffentlicht).
- 22) G. Tammann u. A. Kohlhaas, Z. anorg. u. allg. Chem. **182**, 49 (1929).
- 23) R. F. Clash u. R. M. Berg, Ind. Eng. Chem. **34**, 1218 (1942).
- 24) M. L. Selker, G. G. Winspear u. A. R. Kemp, Ind. Eng. Chem. **34**, 157 (1942).
- 25) E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).
- 26) R. F. Tuckett, Trans. Far. Soc. **38**, 300 (1942).
- 27) V. M. Simril, J. pol. Sc. **2**, 147 (1947).
- 28) K. Überreiter, Z. phys. Chem. B **45**, 316 (1940).
- 29) K. Überreiter, Kolloid-Z. **102**, 272 (1943).
- 29a) M. L. Huggins, J. pol. Sc. **1**, 1 (1946).
- 30) G. S. Parks u. W. A. Gilkey, J. phys. chem. **33**, 1428 (1929).
- 31) S. N. Zhurkow u. R. J. Lerman, Compt. Rend. Acad. Sci. U. R. S. S. **47**, 106 (1945).
- 32) R. F. Boyer u. R. S. Spencer, J. pol. Sc. **2**, 157 (1947).
- 33) R. F. Boyer, J. Appl. Phys. **20**, 540 (1949).
- 34) W. Aicken, T. Alfrey, A. Janssen u. H. Mark, J. pol. Sc. **2**, 178 (1947).
- 35) F. Würstlin, Kolloid-Z. **113**, 18 (1949).
- 36) M. L. Huggins, J. am. chem. Soc. **64**, 1712 (1942).
- 37) P. J. Flory, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942).
- 38) K. Leilich, Kolloid-Z. **99**, 107 (1942).
- 39) E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten, (Dresden u. Leipzig 1929).
- 40) P. J. Flory, J. phys. chem. **46**, 870 (1942).
- 41) S. N. Zhurkow, Compt. Rend. Acad. Sci. U. R. S. S. **47**, 475 (1945).
- 42) W. H. Zachariasen, J. am. chem. soc. **54**, 3841 (1932); Glastechn. Ber. **11**, 120 (1933).
- 43) Vgl. a. A. Smekal, Glastechn. Ber. **22**, 278 (1948/49).
- 44) W. E. S. Turner u. F. Winks, J. soc. glass. techn. **14**, 110 (1930); S. English, F. W. Hodgkin, C. M. M. Unishead u. W. E. S. Turner, J. soc. glass. techn. **4**, 387 (1920).
- 45) A. Dietzel, Glastechn. Ber. **22**, 41, 81, 212 (1948, 1949).
- 46) G. Hartleif, Z. anorg. u. allg. Chem. **238**, 353 (1938).

⁴⁷⁾ K. Endell u. H. Hellbrügge, *Angew. Chem.* **53**, 271 (1940).

⁴⁸⁾ unveröffentlicht.

⁴⁹⁾ E. Jenckel, *Z. phys. Chem. A* **190**, 24 (1941).

⁵⁰⁾ G. Tammann u. A. Pape, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **200**, 118 (1931).

⁵¹⁾ E. Jenckel u. E. Bräucker, *Z. phys. Chem.* **A 185**, 465 (1940).

⁵²⁾ E. Jenckel, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **216**, 367 (1934).

⁵³⁾ M. O. Samsoen, *Compt. rend.* **181**, 354 (1925).

⁵⁴⁾ E. Jenckel, *Z. Elektrochem.* **41**, 211 (1935).

⁵⁵⁾ G. E. Merrit, *J. am. cer. Soc.* **7**, 803 (1924).

⁵⁶⁾ R. Wietzel, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **16**, 71 (1921).

⁵⁷⁾ M. P. Wolavowitsch u. A. A. Leontjewa, *J. soc. glass. techn.* **20**, 139 (1936).

Diskussionsbemerkungen:

Diskussionsleiter: W. Scheele (Hannover)

A. Keller (Manchester). Die Experimente von Boyer und Spencer¹⁾ sind von großem Interesse. Nach ihrer Auffassung sollte unterhalb der E. T. die Ausdehnung der Polymeren nur in der lateralen Richtung erfolgen, oberhalb der E. T. kommt auch ein longitudinales Gleiten der Moleküle hinzu, das die Gesamtausdehnung vergrößert. Dies wurde an orientiertem Saran geprüft. Es wurde bewiesen, daß der Zusatz zur Gesamtausdehnung tatsächlich durch eine zusätzliche longitudinale Ausdehnung erfolgt.

A. Münster (Mannheim). J. E. Mayer²⁾ hat bereits vor mehreren Jahren gezeigt, daß die Überlegung von Justi und v. Laue über die Unmöglichkeit von Umwandlungen 2. Ordnung nicht korrekt ist. Man kann zwar bei einer Umwandlung 1. Ordnung die Kurven für die chemischen Potentiale beider Phasen in beiden Richtungen über den Umwandlungspunkt hinaus verlängern, wobei dann unterhalb des Umwandlungspunktes die eine, oberhalb die andere instabil ist. Bei einer Umwandlung 2. Ordnung ist unterhalb des Umwandlungspunktes der geordnete Zustand stabil, der ungeordnete instabil bzw. metastabil. Eine Fortsetzung der Kurve für den ungeordneten Zustand über den Umwandlungspunkt hinaus hat aber keinerlei physikalischen Sinn mehr, da hier der geordnete Zustand bereits maximale Unordnung erreicht hat und eine größere Unordnung (in Bezug auf den betrachteten Freiheitsgrad) nicht denkbar ist. Die Möglichkeit von Umwandlungen 2. Ordnung läßt sich überdies aus den allgemeinsten Ansätzen der statistischen Mechanik ableiten. Die Frage ihrer Existenz kann daher jeweils nur für konkrete Systeme untersucht werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen). Zur Volumennachwirkung möchte ich die Simonschen Betrachtungen anführen, in denen herausgestellt wird, daß der Glaszustand (eingefrorener Zustand) tatsächlich nur als thermodynamisches Nichtgleichgewicht verstanden werden kann.

¹⁾ Boyer und Spencer, *J. Appl. Phys.* **16**, 594 (1945).

²⁾ J. E. Mayer und S. F. Streeter, *J. Chem. Phys.* **7**, 1019 (1939).

E. Jenckel (Aachen). Simons Betrachtungen stehen in keinem Gegensatz zur Einfriertemperatur und zur Volumennachwirkung.

H. A. Stuart (Hannover). Die Erkenntnis, daß die Übergänge kristallin-amorph fließend sind, darf nicht dazu führen, die statistische Betrachtungsweise ausschließlich und dogmatisch anzuwenden. Wir würden dadurch die durch das Experiment sehr wohl begründeten Modellvorstellungen von den Grenzordnungszuständen für die Weiterentwicklung unserer Erkenntnisse völlig unfruchtbar machen, statt die Kunst zu pflegen, in der statistischen Betrachtung bestimmte, durch die Erfahrung nahegelegte Zustandfolgen molekular zu deuten und besonders abzugrenzen und herauszuheben. Der Umstand, daß es eine befriedigende thermodynamische Theorie der Kristallisation und des Schmelzens bei Hochpolymeren, welche den endlichen Schmelzbereich und dessen Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur und anderen Faktoren erklären müßte, noch nicht gibt, besagt nicht, daß die Phasenvorstellung und die theoretischen Ansätze von Flory, Tuckett und anderen abwegig sind.

A. Münster (Mannheim). Der Begriff der Phasenumwandlung läßt sich streng nur für unendliche Systeme definieren. Diese Voraussetzung dürfte hier vielleicht nicht mehr mit hinreichender Näherung erfüllt sein.

E. Jenckel (Aachen). Diese Betrachtungen über teilweise kristallisierte Stoffe gehören doch nicht zum Einfrieren des Glases.

A. Nielsen (Hamburg). Bei der Frage, ob eine neue Phase auftritt oder nicht, sollte man beachten, daß bei Makromolekülen alle Phasenumwandlungen außerordentlich verzögert eintreten. Man kann geradezu sagen, daß eine direkte Abhängigkeit von der Molekülgröße besteht. Die Zahl der Moleküle nimmt mit ihrer Größe gleichfalls beträchtlich ab. Aus diesem Grunde ist auch die Anzahl der Einzelvorgänge beträchtlich geringer. Damit ergibt sich eine größere Streubreite für die einzelnen Molekülvorgänge. Es können Verhältnisse eintreten, in denen eine Phasenumwandlung schrittweise sich anbahnt, ohne jedoch unter den gegebenen Bedingungen in nennenswertem Umfang ans Ziel zu gelangen, d. h. bis zur Bildung der neuen Phase durchzulaufen. Einen solchen Vorgang kann man aus diesem Grunde wegen der geringen Geschwindigkeit nahezu als Zustand bezeichnen. Man sollte daher für die Behandlung der Erscheinungen dieser Art einen neuen Begriff, nämlich den der „angebahnten“ Phasenumwandlung, prägen. Eine solche angebahnte Phasenumwandlung, welche nur in sehr geringer Geschwindigkeit bzw. praktisch unendlich langsam zur Bildung der Phase selbst führt, bricht nach Aufhören der anbahnenden Umstände, ohne ihr Ziel erreicht zu haben, wieder zusammen. Auch diesen Zusammenbruch kann man durch Änderung der Temperatur-Bedingungen selbst wieder so weit verzögern, daß er „einfriert“. Er findet erst dann statt, wenn die Einfriertemperatur abermals überschritten wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen). Man beobachtet aber ein glasiges Erstarren auch bei einer erheblichen Reihe niedermolekularer Substanzen, Sub-

stanzen mit kleinen Molekülen also. Solche sind dann oft nur außerordentlich schwer zum Kristallisieren zu bringen.

E. Jenckel (Aachen). Es handelt sich hier nicht darum, aus welchen Gründen eine Kristallisation unterbleibt, sondern darum, was geschieht, wenn eine Flüssigkeit sich abkühlt und schließlich zum Glas erstarrt.

W. Brenschede (Leverkusen). Sind Volumen-Temperatur-Kurven bei teilweise kristallinen Hochpolymeren gemessen worden? Aus solchen Messungen könnte man Rückschlüsse ziehen auf Anteil und Charakter der amorphen Bereiche.

F. Würstlin (Ludwigshafen). Bei einigen Substanzen, die nur zögernd kristallisierten, konnte festgestellt werden, daß die E. T. (und die Temperaturlage der DK-Dispersion) mit zunehmender Kristallisation um einige Grad C ansteigt. [s. auch H. L. Kolb u. E. F. Izard, J. Appl. Phys. 20, 564 (1949)].

A. Smekal (Graz). Bei anorganischen Gläsern besteht eine Abhängigkeit der E. T. vom Alkaligehalt. Es wäre die Frage, ob auch bei SiO_2 sich Spuren von Li auswirken, um die großen Divergenzen in der E. T. zu erklären. Liegen da eigentlich Messungen der E. T. vor?

E. Jenckel (Aachen). Es liegen nur Viskositätsmessungen bei höheren Temperaturen an Kalium- und Lithiumsilikaten³⁾ vor. Die Ergebnisse sind wohl nicht ganz eindeutig.

A. Smekal (Graz). Es fällt auf, daß über die Einfriertemperatur des reinen Quarzglas eine so große Unsicherheit besteht, wie in der Zusammenstellung von Herrn E. Jenckel angegeben ist. Es dürfte kaum denkbar sein, sie etwa mit dem geringen Lithiumgehalt des Ausgangsmaterials in Verbindung zu bringen. Bei Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Hanauer Quarzglas-Stäbchen, die Herr Studienassessor G. F. Sperling in meinem Hallenser Institut ausführte, war zuletzt bei 1055° C ein normales Bruchbild vorhanden, so daß wir 1056° C als Einfriertemperatur unseres Quarzglas annehmen durften. Hier werden Fließgeschwindigkeit und Bruchfortpflanzungsgeschwindigkeit des Stabmaterials von gleicher Größenordnung. Dieses Kriterium dürfte zur mechanischen Kennzeichnung von Einfriertemperaturen geeigneter sein als die Ermittlung eines „brittle point“.

E. Jenckel (Aachen). Der Brittle-Point-Test sollte nur für technische Messungen angewendet werden.

W. Scheele (Hannover). Unsere Messungen haben ergeben, daß alle Substanzen bei der Temperatur des Maximums der Temperaturfunktion des Exponenten n der de Waele-Ostwaldschen Formel praktisch gleiche Verformungsleistung haben. Das entspricht der Beobachtung, daß im Einfrierbereich die Viskositäten gleich sind. — Wir haben ferner gefunden, daß die Depression

der Verformungsleistung innerhalb einer Reihe homologer Weichmacher (Phthalsäureester) mit dem Molekulargewicht des Weichmachers zunimmt.

Das scheint mir im Gegensatz zu den Untersuchungen von Spencer zu stehen, der gleichartige Weichmacherwirkung unabhängig von der Art des Weichmachers angibt.

W. Knappe (Darmstadt). Da es sich bei den zwischenmolekularen Kräften des Polyvinylchlorids um Dipolkräfte handelt, müßte ein Zusammenhang der Weichmacherwirkung mit dem Dipolmoment des Weichmachermoleküls bestehen.

E. Jenckel (Aachen). Um die mit der chemischen Konstitution sich ändernde Einfriertemperatur zu verstehen, muß man nicht nur auf das Dipolmoment, sondern auch darauf achten, wieweit dieses Dipolmoment durch CH_2 -Gruppen räumlich abgeschirmt wird und deshalb nicht zu einer festen Dipolbindung führt.

W. Knappe (Darmstadt). Gibt es für Polyvinylchlorid außer Ester-Weichmachern auch Weichmacher mit anderen polaren Gruppen?

F. Würstlin (Ludwigshafen). Ja, es sind Weichmacher bekannt geworden z. B. mit Keto-Gruppen und mit Sauerstoff-Brücken. Den Hauptanteil an Weichmachern stellen aber die mit Ester-Gruppen. Zum Teil ist dies darauf zurückzuführen, daß die Technik mit Vorliebe flüssige Weichmacher verwendet, die gerade bei den Estern in großer Zahl zu finden sind.

Zum Vergleich E. T./Brittle-Point sei noch auf einen deutlichen Unterschied hingewiesen. Für jede polymerhomologe Reihe gibt es einen Molekulargewichtsbereich, in dem die E. T. und auch die Temperaturlage der DK-Dispersion mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigt, bis zu einem Endwert (siehe Referat Würstlin Abb. 4). Der Brittle-Point zeigt im Gegensatz hierzu mit steigendem Molekulargewicht fallende Tendenz bis zu einem Endwert. Die Erklärung dafür ist die, daß mit fallendem Molekulargewicht die Sprödigkeit sehr stark zunimmt und sich die beim Brittle-Point verlangte Deformation nur bei um so höheren Temperaturen verwirklichen läßt, je größer diese Sprödigkeit ist. Bei niederen Molekulargewichten werden so zwischen E. T. und Brittle-Point Unterschiede von 50° C und mehr gefunden.

S. Nitzsche (Burghausen). Ein Vergleich organischer glasartiger Polymerisate mit rein anorganischen Gläsern dürfte wohl durch die sicher anzunehmende starke Polarisierung der Bindungen in letzteren das Gesamtbild etwas verschieben. Siliziumverbindungen mit organischen Resten dürften in diesem Zusammenhang von einem gewissen Interesse sein, zumal sich durch die Wahl der Substituenten die zwischenmolekularen Kräfte variieren lassen. Dimethylsilicone sind selbst bis zu beachtlichen Kettenlängen noch weit unter 0° C flüssig, bei noch größeren Kettenlängen und bei geringer Vernetzung elastisch. Blockiert man die vierte Valenz des Siliziums, z. B. durch Methyl, so erhält man sehr spröde, glasklare Gläser. Durch Variieren der Maschengröße und Beachtung weiterer Gesichtspunkte lassen sich glasklare, dem bekannten Plexiglas sehr ähnliche, aber bei weitem temperaturbeständigere Gläser herstellen. Diese Gläser besitzen eine beachtliche Festigkeit und Zähigkeit,

³⁾ K. Endell u. H. Hellbrügge, Beih. Verdt. Chem. Nr. 38, (1940).

wie an einem vorgelegten Muster demonstriert wurde. Vielleicht dürfte noch eine weitere Bemerkung von Interesse sein. Manche Siliconfilme zeigen beim Einbrennen die Eigentümlichkeit, zunächst ein Stadium großer Sprödigkeit zu durchlaufen. Die Sprödigkeit verliert sich beim weiteren Erhitzen. Eine Aboxydation organischer Reste dürfte die Erscheinung wohl nicht erklären, da diese eher eine weitere Versprödung verursachen würde. Es kommen zwei Erklärungsmöglichkeiten in Frage. Die eine beträfe eine Gefügeänderung, die andere eine Eigenschaftsänderung infolge weiterer Kondensation. Letzteres würde heißen, daß Vernetzung durch polare Gruppen die Einfriertemperatur hinaufsetzt und eine durch Verätherung diese herabsetzt. Zu gegebener Zeit werden wir über diesen Punkt Näheres berichten.

E. Jenckel (Aachen). Auch bei den Silikonen wird, wenn sie glasig erstarren, ein Einfrierbereich existieren.

A. Keller (Manchester). Um Prof. Stuarts frühere Frage über die Gültigkeit des Tuckett-Frith-Modells zu beantworten, sei darauf hingewiesen, daß dieses Modell die Entropie des amorphen Anteils im teilweise kristallisierten Material der Entropie der reinen amorphen Substanz gleichsetzt. Dies kann nicht richtig sein, weil in z. T. kristallisierten Polymeren die Konfigurationsmöglichkeiten der amorphen Moleküle wegen des hemmenden Einflusses der Kristallite beschränkt ist. Also kann in solcher Weise die einfache Phasenauffassung nicht angewendet werden.

E. Jenckel (Aachen). (Nachträgliche Bemerkung). Die Erniedrigung der Einfriertemperatur durch Weichmacher ist bei gleicher molarer Konzentration umso größer, je beweglicher das Weichmachermolekül ist⁴).

⁴) Jenckel, E. u. J. Heusch, Vorl. Mitt. Kolloid-Z. 118, 56 (1950).

From the Chemistry Department, Marischal College Aberdeen/Great-Britain

Diffusion in Elastomers

By R. M. Barrer

With 15 figures

(Eingegangen am 24. März 1950)

The diffusion coefficient, D , of simple molecules in polymeric species may be regarded as a rate constant. The properties of this coefficient should give much information on the nature of the transport process, and the character of the monomer-polymer interaction. Factors influencing D include temperature, concentration of diffusing species, degree of cross-linking and degree of crystallisation of the polymer, dimensions of the diffusing molecule, and the chemical and physical character of the molecule and the medium. These factors can be studied when a simple method of measuring diffusion and solubility is available.

1. Theory of Measurement of Diffusion and Solubility Constants.

A suitable method of measuring D and solubility together was developed¹⁾ based upon an analysis originally due to D a y n e s²⁾. This method has since been considerably extended³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾. A membrane of the polymer is mounted in a diffusion cell and the permeation velocity is determined in the steady state, as well as the rate at which that state is approached. Fig. 1 indicates in a typical case the pressure increase on the outgoing side of the membrane as a function of time. The pressure on the ingoing

side is constant and is always much greater than that on the outgoing side. Provided Fick's law is valid for the transport process the intercept, L , made by the asymptotic curve, on the axis of time t is¹⁾:

$$L = \frac{l^2}{D} \frac{1}{(C_1 - C_2)} \left\{ \frac{C_1}{6} + \frac{C_2}{3} - \frac{C_0}{2} \right\} \quad (1)$$

for a membrane of thickness l . C_1 and C_2 are the concentrations of solute just within ingoing and outgoing sides of the membrane, and C_0 is the initial uniform concentration of solute in the membrane.

Provided C_0 is zero and $C_1 \ll C_2$

$$L = \frac{l^2}{6D} \quad (2)$$

and so is independent of C_1 , D is then derived very easily.

If the membrane is in the form of a spherical shell the equations analogous to (1) and (2) are respectively³⁾.

$$L = \frac{C_1 - C_0}{C_1 - C_2} \cdot \frac{(r_1 - r_2)^2}{6D} + \frac{C_2 - C_0}{C_1 - C_2} \cdot \frac{r_1}{r_2} \cdot \frac{(r_1 - r_2)^2}{3D} \quad (3)$$

$$L = \frac{(r_1 - r_2)^2}{6D} \quad (4)$$

where r_1 and r_2 are the inner and outer radii of the shell. Corresponding relations for a membrane in the form of a hollow cylinder are⁴⁾:

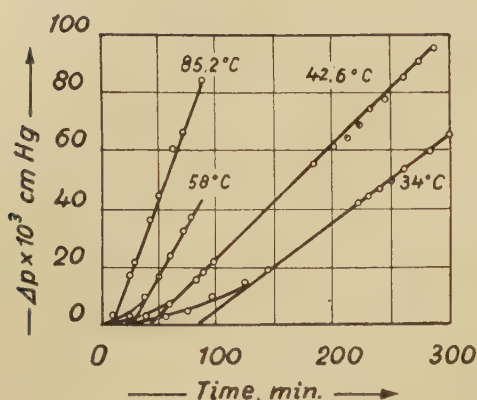


Fig. 1 Rates of growth of pressure on the vacuum side of the membrane showing asymptotic approach to a steady state. Propane-natural rubber, 1.7% combined S

$$L = \frac{C_1 - C_0}{C_1 - C_2} \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2 + (r_1^2 + r_2^2) \ln \frac{r_1}{r_2}}{4 D \ln \frac{r_1}{r_2}} + \frac{C_2 - C_0}{C_1 - C_2} \cdot \frac{r_1^2 - r_2^2 - 2 r_2^2 \left\{ 1 + \ln \frac{r_1}{r_2} \right\} \ln \frac{r_1}{r_2}}{4 D \ln \frac{r_1}{r_2}} \quad (5)$$

$$L = \frac{r_2^2 - r_1^2 + (r_1^2 + r_2^2) \ln \frac{r_1}{r_2}}{4 D \ln \frac{r_1}{r_2}} \quad (6)$$

The steady state permeation velocities are

$$P = A \cdot D \cdot \frac{(C_1 - C_2)}{l} \quad (\text{plate like membrane of area } A) \quad (7)$$

$$P = \frac{4 \pi D r_1 r_2}{(r_1 - r_2)} (C_1 - C_2) \quad (\text{spherical shell}) \quad (8)$$

$$P = 2 \pi l \cdot D \cdot \ln \frac{r_1}{r_2} (C_1 - C_2) \quad (\text{hollow cylinder of length } l) \quad (9)$$

If $C_2 \ll C_1$, as in the case of Fig. 1 for example, eq. 7 becomes

$$P = \frac{A D C_1}{l} \quad (7a)$$

and combining this with relation $2 \left(L = \frac{l^2}{6 D} \right)$ one may first determine D and thence obtain C_1 from (7a). Thus simple measurements give both diffusion coefficient and solubility.

2. Extension of Treatment when D is a Function of C :

The most general treatment of diffusion must allow for the frequently observed dependence of D on the concentration of the diffusing species. The diffusion equation is then written as $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$ but being a non-linear equation cannot be integrated. A procedure has been elaborated for inter-

preting Q_t - t and C - t curves to give D as a function of C , (where Q_t is the amount sorbed at time t). Graphical methods have similarly been used by Matano⁹, Grube and Jedelev¹⁰ and by Eversole Peterson and Kindsvater¹¹ for interpreting C - x curves to determine D as a function of C ($D = D_0 [1 + f(c)]$).

We will however here refer rather to steady state methods of determining $f(C)$ in the relation $D = D_0 (1 + f(c))$ which on the whole are often easier to use. For any value of $f(C)$ one may by integration of the equation

$$\frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right) = 0 \quad (10)$$

determine the steady state concentration distribution across a membrane. This distribution is¹²:

$$\frac{C_1 + F(C_1) - [C + F(C)]}{C_1 + F(C_1) - [C_2 + F(C_2)]} = \frac{x}{l} \quad (11)$$

where $F(C) = \int_0^C f(C) dC$, and C is the concentration at a point x in a membrane of thickness l , bounded by the planes $x=0$ and $x=l$ at which $C=C_1$ and C_2 respectively.

In a hollow tube the ratio $\frac{x}{l}$ in eq. 11 must be replaced by $\frac{\ln r_1 - \ln r}{\ln r_1 - \ln r_2}$; and for a spherical shell by $\frac{\frac{r_2}{r_1 - r_2} - \frac{r}{r}}{\frac{r_2}{r_1 - r_2} - \frac{r_1}{r}}$. If the distribution in eq. 11 is determined by using laminated membranes, $\frac{dc}{dx}$ can be found from this distribution, and when $C_2 \approx 0$ one sees from eq. 11 that

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{C_1 + F(C_1)}{l(1 + f(C))} \quad (12)$$

Then on plotting $-\frac{dc}{dx}$ as a function of C it is seen that the intercept on the axis of $\frac{dc}{dx}$ is $\frac{C_1 + F(C_1)}{l}$ and from values of $\frac{dc}{dx}$ for C , between C_1 and 0, $f(C)$ easily follows.

Steady state permeation rates when $D = D_0 (1 + f(C))$ are

$$P = \frac{A D_0}{l} [C_1 + F(C_1) - (C_2 + F(C_2))] \quad (\text{for plate of area } A) \quad (13)$$

$$P = 2 \pi L D_0 \left[\frac{C_1 + F(C_1) - (C_2 + F(C_2))}{\ln r_1 - \ln r_2} \right] \quad (\text{for a tube of length } L) \quad (14)$$

$$P = 4 \pi \frac{r_1 r_2}{r_1 - r_2} D_0 [C_1 + F(C_1) - (C_2 + F(C_2))] \quad (\text{for a spherical shell}) \quad (15)$$

If $f(C)$ and thus $F(C)$, have been evaluated as in the previous paragraph, D_0 can then

be determined. Alternatively both D_0 and $f(C)$ can be found from eqs. 13, 14 or 15. Thus from eq. 13 when $C_2 \ll C_1$,

$$P = \frac{A D_0}{l} (C_1 + F(C_1)) \quad (13a)$$

If now C_1 is made small, departures from the simple Fick law tend to zero, so that

$$\lim_{C_1 \rightarrow 0} \frac{Pl}{A D_0} = D_0 \quad (13b)$$

Next $F(C)$ is obtained from the relation

$$\frac{Pl}{A D_0} - C_1 = F(C_1) \quad (16)$$

the left hand side of which is obtained for a range of values of C .

$$\text{Finally } f(C) = \frac{d}{dc} (F(C)).$$

This method was employed by Barrer and Fergusson¹³ for the diffusion of C_6H_6 in rubber and in polythene. An analogous membrane method was also employed by King¹⁴ to establish the concentration dependence of D for the diffusion of water in keratin. In both cases D increased as the concentration of plasticising monomer increased, and this behaviour was observed also for the diffusion of $CHCl_3$ in polystyrene³.

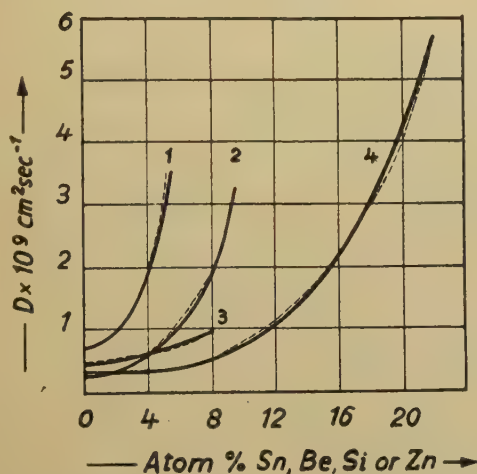


Fig. 2 Experimental (Rhines and Mehl, 1938) (full curve) and calculated (dotted curve) relations between D and c . Calculated curves employ the exponential functions

$$D = D_0 (1 + a e^{bc}) \quad \text{and} \quad D = D_0 (1 + a c^3 e^{-b/c})$$

Calculated Curve (1): Sn-Cu.

$$D = 7.7 \times 10^{-10} (1 + 4.46 \times 10^{-2} e^{0.862c}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Calculated Curve (2): Si-Cu.

$$D = 2.31 \times 10^{-10} (1 + 0.306 e^{0.402c}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Calculated Curve (3): Be-Cu.

$$D = 4.23 \times 10^{-10} (1 + 7.08 \times 10^{-2} e^{0.352c}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Calculated Curve (4): Zn-Cu.

$$D = 3.46 \times 10^{-10} \left(1 + 1.51 \times 10^3 c^3 e^{-\frac{2.304}{c}} \right) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

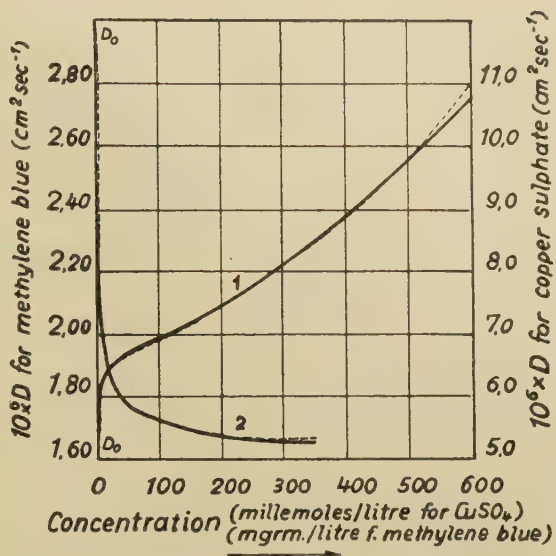


Fig. 3 Experimental (Eversole et al., 1941, 1942) (full curve) and calculated (dotted curve) relations between D and c . Calculated curves employ the functions

$$D = D_0 (1 + a c^n + b c^m + \dots)$$

Calculated curve (1): Methylene blue — H_2O

$$D = 1.635 \times 10^{-9} (1 + 0.0824 c^{1/4} - 0.00128c + 0.0000738 c^{3/2}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Calculated curve (2): Copper sulphate — H_2O .

$$D = 11.65 \times 10^{-9} (1 - 0.00311 c^{1/4} + 0.002645 c^{1/2}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

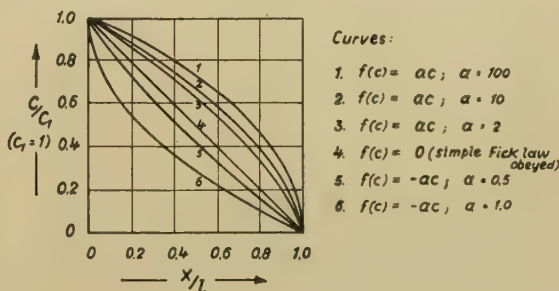


Abb. 4a

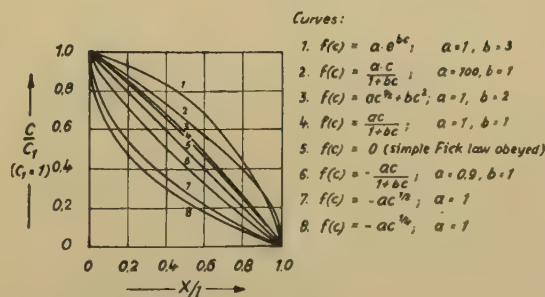


Abb. 4b

Fig. 4a and b Typical steady-state concentration distributions across a membrane when $D = D_0 [1 + f(c)]$

Many other types of diffusion give values of D depending on C . Fig. 2 shows this dependence in the systems Sn-Cu, Si-Cu, Be-Cu and Zn-Cu; and Fig. 3 shows the

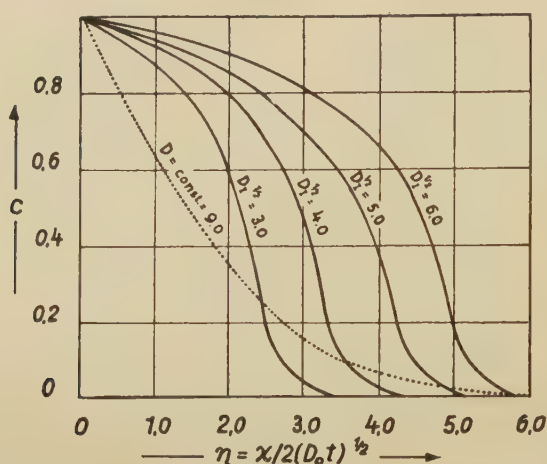


Fig. 5 Concentration distance curves for $D = e^{bc}$ (ref. 8)

relation between D and C for CuSO_4 and methylene blue diffusing in water. Figs. 4a and 4b give some typical steady state concentration distributions across a membrane for various values of $f(C)$ in the equation $D = D_0 (1 + f(C))$. Whenever D increases as C increases these steady state curves of concentration against distance x are convex away from the x -axis¹²). Crank and Henry⁸) showed that this need not however always be the case in the non-steady state, as is seen from Fig. 5⁸). These curves were calculated for the relation

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

with $D = e^{bc}$. (b denotes a constant,

D_1 in the figure is defined as $D_1 = \int_0^1 D \, dc$.

with $D_1^{1/2} = \sqrt{D_1}$, and D_0 is the value of D when $C \rightarrow 0$).

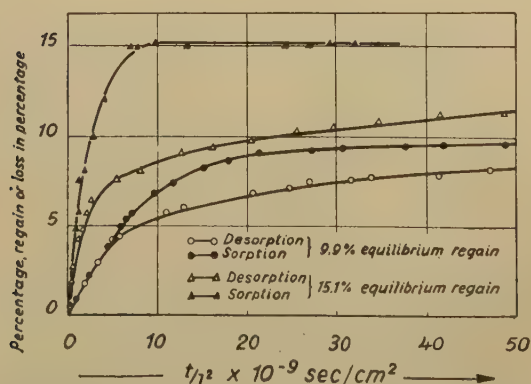


Fig. 6 Rate of loss of chloroform by polystyrene sheet at 25°C compared with the rate of uptake of chloroform by the same material at 25°C (ref. 8)

A diffusion coefficient varying with C is thus very common and eventually the theory of this dependence may rival in importance the theory of the temperature dependence of D_1 for the understanding of diffusion mechanisms. A result of some practical importance is that rate curves for sorption and desorption for a given polymer are not equal or symmetrical (Fig. 6)⁸).

One may also point out that sometimes the uptake of vapour by polymer does not obey any simple diffusion theory. Russell has in the case of polymethylmethacrylate obtained sigmoid curves of sorption vs. time¹⁵). This behaviour can be explained if the sorbed vapour first enters the sheet of polymer only at certain points, from which the 'attack' soon spreads inwards and sideways until a continuous diffusion front is established.

3. Systems where Diffusion obeys Fick's Law:

Despite the importance of the equation

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

in monomer-polymer sorption kinetics, there are many systems where the law

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

is admirably obeyed. This law is valid as a rule in the region where the solubility of the diffusing species follows Henry's law ($C = \sigma p$ where σ is the solubility constant). In particular the law accurately describes the diffusion of gases in elastomers, and by the methods of section 1 many interesting aspects of such systems have been observed. Some of these results will now be described.

It was observed in 1937¹⁶) that permeability and diffusion in elastomers, just as in internally rigid media such as silica glass¹⁷) often depends exponentially upon temperature. This is illustrated in Figs. 7 and 8 which represent data obtained by the methods of section 1 in a diversity of polymers. Sometimes as in Fig. 8a, there is a gradual curvature in $\log D$ vs. $\frac{1}{T}$ curves, but often such curvature is inappreciable. In the latter case $D = D_0 e^{-E/RT}$ where E is the energy of activation for diffusion and D_0 is a constant. In Table 1 are given some values of E and of D_0 for a range of elastomers¹⁶). The energy of activation is not very dependent upon the size or molecular weight, M , of the diffusing molecule, although E does increase with molecular size

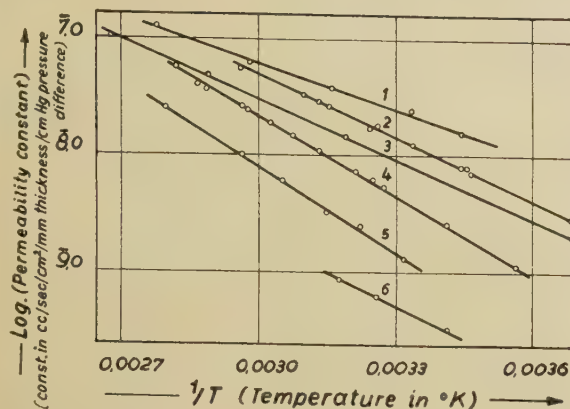


Fig. 7 Typical curves showing that log (permeability constant) is a linear function of $1/T$.

- Curve 1 He-vulcanised rubber.
- Curve 2 H_2 -vulcanised neoprene.
- Curve 3 He-vulcanised neoprene.
- Curve 4 Argon-vulcanised neoprene.
- Curve 5 N_2 -vulcanised neoprene.
- Curve 6 He-vulcaplas (polysulphide rubber).

to some extent. This increase is small compared with the corresponding increase in internally rigid media as is illustrated by the following data for permeation*) through silica glass¹⁷⁾ (Table 2). This contrast suggested that in each unit diffusion process sections of elastomer chains adjacent to the diffusing molecule are disturbed and displaced. Each such process thus involves a number of polymer segments as well as the molecule¹⁾¹⁸⁾⁶⁾. Accordingly there originated the idea of a zone of activation involving a number of degrees of freedom. If one calculates the energy needed for several gases to pass through a plane square array of

Table 1

Gas	Polymer	D_0 ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)	E (cals/mol)
H_2	„Neoprene“ (vulcanised)	9,0	9,250
A		54,6	11,700
N_2		79	11,900
H_2	Chloroprene	39,4	9,900
H_2	Butadiene-acrylonitrile interpolymer	5,4	8,700
N_2		28,1	11,500
A	Butadiene-styrene interpolymer	1,84	9,000
N_2		0,93	8,900
A	Butadiene-methylmethacrylate interpolymer	15,1	10,300
N_2		38	11,500
N_2	Natural rubber*)	0,74	8,000
CH_4	1,7% combined S	0,83	8,250
C_2H_6		0,86	8,850
C_2H_4		1,23	8,900
C_3H_8		2,1	9,750
$n-C_4H_{10}$		0,53	8,900
N_2	Natural rubber*)	12,0	11,000
CH_4	11,3% combined S	57	12,300
C_2H_6		58	13,100
C_2H_4		39	12,600
C_3H_8		680	15,400
$n-C_4H_{10}$		1175	15,800

CH_4 molecules the energy of activation is greatly reduced if some elastic displacement of the molecules of CH_4 in the sheet is possible, there being an optimum degree of

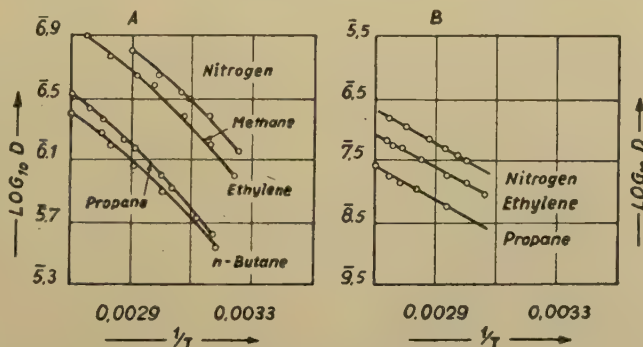


Fig. 8 a and b Plot of log D vs. $1/T$ showing gradual curvature in the natural rubber with 1,7% combined sulfur (A), and absence of curvature in Butyl rubber (B).

*) The temperature coefficient for permeability is at least for H_2 and He believed to be very nearly that for diffusion, since the temperature coefficient for solubility is small, as shown by Williams and Fergusson¹⁹⁾.

*) Values of D_0 and E are calculated at 60° C. As Fig. 8a shows a slight curvature in Log D vs. $1/T$ makes D_0 and E for these particular natural rubbers dependent to some extent on temperature.

Table 2
Diffusion in Silica Glass.

Gas	Diameter*) in Å	Apparent Energy of Acti- vation for Permeation (cals./mol.)
He	~ 2,2	5,600
H ₂	3,14, 2,4	10,100
Ne	3,20	9,500
N ₂	4,0, 3,0	26,000
A	3,84	32,000

Table 3

Gas	E (cals/mol) for rigid CH ₄ sheet	E (cals/mol) for „elastic“ sheet
He	140	140
H ₂	9,700	600
A	26,500	1650
CH ₄	44,200	2350

disturbance in the sheet¹⁸). Table 3 indicates the magnitude of E for migration through the sheet first assumed rigid and then with the optimum degree of displacement of the nearest four molecules of CH₄ to the diffusing molecule. The argument must of course be elaborated further for the three dimensional case.

The zone of activation, involving the distribution of the activation energy among a number of degrees of freedom, is found to result in unusually large values of D₀. By analogy with a method of formulating velocity constants for "fast" thermal reactions, D₀ in the Arrhenius equation $D = D_0 \cdot e^{-E/RT}$ should contain a term

$$\frac{[E + (f-1)RT]^{f-1}}{(RT)} \cdot \frac{1}{(f-1)!} \cdot e^{-(f-1)},$$

where f is the number of degrees of freedom among which the activation energy is distributed. This term for suitable values of E and f may be very large. Fig. 9¹⁸) gives a periodicity curve for some values of D₀ for a number of different types of diffusion. D₀ for rubbers is easily the largest. One may write $D_0 = d^2 k_0$ where d denotes the distance between successive equilibrium positions of the diffusing molecule (or a simple multiple of this distance), and k₀ is the velocity constant for transfer over the energy barrier. One may take $d = 2,1 \cdot 10^{-8}$ cm and compare k₀ with its value for some first order thermal reactions (Table 4).

*) For the dumbbell shaped molecule H₂ and N₂ length and cross-sectional diameters are both given in that order.

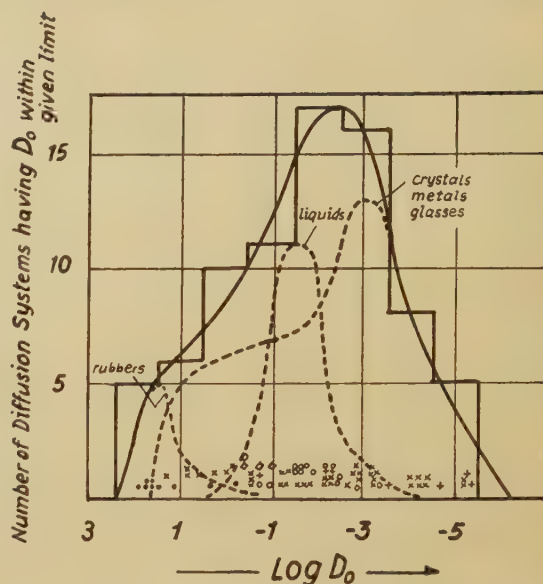


Fig. 9 Periodicity curve for D₀ in $D = D_0 e^{-E/RT}$ for activated diffusions.

● Rubbers. ○ Liquids. + Glasses. × Crystals, metals. ◇ Surface diffusions

Table 4

Type of Rate Process	Value of k ₀ at maximum in Periodicity curve of Fig. 9 (sec ⁻¹)	Spread in values of k ₀
Some first order reactions	10 ¹³ to 10 ¹⁴	10 ¹³ -fold
Diffusion in rubbers (Fig. 9)	3 × 10 ¹⁶	10 ⁸ -fold
Diffusion in liquids (Fig. 9)	3 × 10 ¹³	10 ⁴ -fold
Diffusion in crystals (Fig. 9)	10 ¹²	10 ⁸ -fold

The type of diffusion occurring in rubbers corresponds to a place change process rather than to the other specific mechanisms of diffusion (zeolitic migration, and migration of Schottky or Frenkel defects). Attempts which were made to develop the theory of place change diffusion led to the following expression for D²⁰)⁶):

$$D = \nu d^2 \sum_{f=1}^n \left(\frac{E_1}{RT} \right)^{f-1} \cdot \frac{1}{(f-1)!} \cdot e_f \cdot e^{-E_1/RT} \quad (17)$$

In this relation, ν is a frequency ($\sim 10^{12}$ sec⁻¹), E, is the total energy of activation related to the Arrhenius energy E by

$$E_1 = E + (f-1)RT \quad (18)$$

The summation is over all zone sizes likely to contribute appreciably to diffusion. Since

in any one zone a number of sets of synchronized movements may result in a successful place change, a term q_f is introduced, where in any one zone

$$q_f = \sum \left(\frac{1}{m} \right)^n$$

where n is the number of groups which must librate in one out of m preferred directions to give a successful place change. In general q_f will be < 1 .

Estimations of f have been made⁽¹⁸⁾ which depend in part upon the value of the term $q_f \cdot \nu \cdot d^2$. All calculated values of f however certainly correspond to zones of activation of considerable magnitude with f ranging between 7 and over 30. One may also compute the entropy of activation from the relation

$$D_0 = e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{d^2}{2.72} \quad (19)$$

Large positive values of ΔS^* are obtained (Table 5) and may again be interpreted as due to the absorption of the activation energy among a number of degrees of freedom. There is thus a loosening in the zone due to enhanced amplitudes of vibration.

Table 5

Typical values of ΔS^* and ΔG^* at 60°C

Combined S in rubber in %	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀
ΔS^* in e. u.						
1,7	11,4	11,6	11,6	12,4	13,4	10,5
2,9	12,4	11,8	11,7	13,2	13,0	15,9
7,15	14,4	16,2	14,7	14,9	15,6	21,5
11,3	16,9	20,0	20,0	19,3	25,0	26,0
ΔG^* in cal/mol						
1,7	3500	3700	4400	4150	4700	4750
2,9	3750	4000	4450	4200	4700	4900
7,15	4300	4000	5200	4950	5600	5900
11,3	4750	5050	5850	5500	6400	6500

The free energy of activation ΔG^* is positive, but less than the Arrhenius energy of activation (Table 1). The difference is primarily due to the large positive entropy of activation.

The Arrhenius energy of activation for diffusion is sometimes similar to that for viscous flow of the polymer itself (e.g. in rubber) and the place change mechanism for diffusion is analogous to that which must be responsible for place changes in viscous flow. Working on this assumption a relationship was derived between D_s , the self-

diffusion of polymer within itself, and its viscosity, η^{20}). With reasonable values of disposable parameters $D_s \eta = kT (1,2 \cdot 10^7)$. Stoke's equation for simple fluids derived on a wholly different basis gives $D \eta = kT (1,8 \cdot 10^6)$ when a molecule of radius $r = 3 \cdot 10^{-8}$ Å diffuses in a medium of viscosity η .

4. Functional Relationships

It soon became evident that there was a functional relationship between D_0 and E in the Arrhenius equation $D = D_0 e^{-E/RT}$, as seen in Fig. 10⁽⁶⁾. A similar relationship was found between η and E in the equation $\eta = \eta_0 e^{E/RT}$ for viscous flow in a variety of liquids (Fig. 11 and Fig. 12), and also between the entropy of activation and the Arrhenius energy for diffusion⁽²⁰⁾.

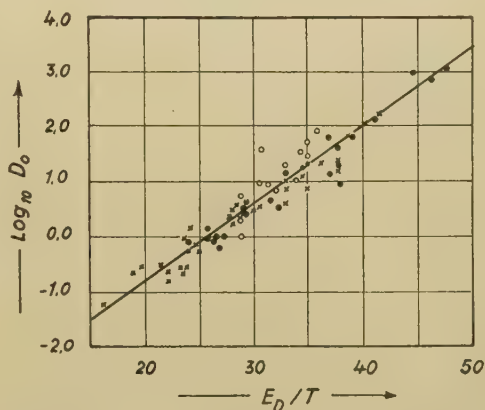


Fig. 10 Functional relation between $\log_{10} D_0$ and E_D/T for diffusion in numerous elastomers:

● authors; ○ footnote 4; × footnote 1.

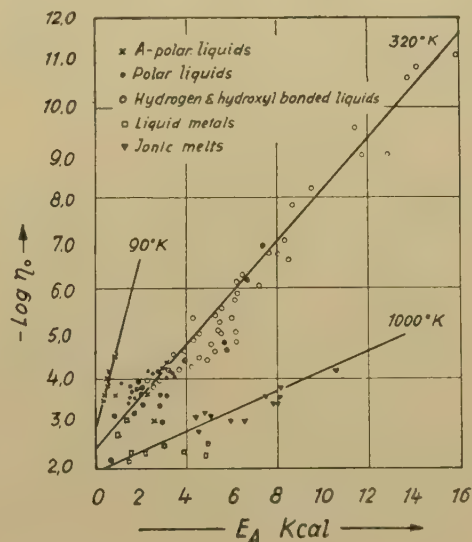
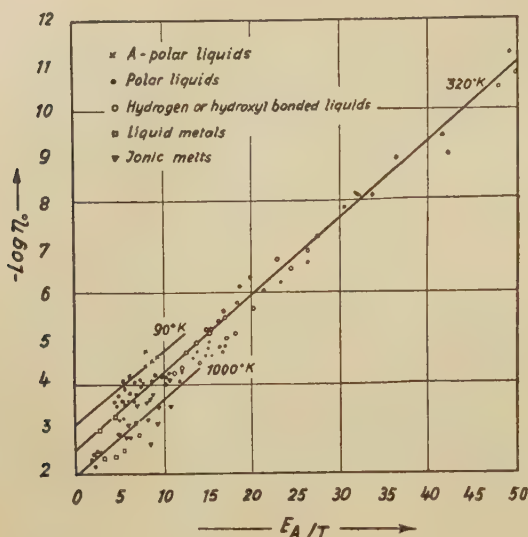


Fig. 11 $-\log \eta_0$ vs. E_A for fluids at different temperatures.

Fig. 12 $-\text{Log } \eta_0$ vs. E_a/T .

The correct relation appears to be a linear one between $\text{Log } D_0$ or $-\text{Log } \eta_0$ and E/T rather than E . This is clearly seen in Figs. 11 and 12 which refer to the same viscosity data. In Fig. 11 $-\text{Log } \eta_0$ is plotted against E for data obtained at $\sim 90^\circ\text{K}$, $\sim 320^\circ\text{K}$ and $\sim 1000^\circ\text{K}$ respectively. Three relationships appear, one for each temperature. When however, as in Fig. 12, $-\text{Log } \eta_0$ was plotted against E/T a single linear graph was obtained.

Two explanations of such relationships have been envisaged. First it was suggested that the average magnitude of a zone of activation and of the corresponding entropy of activation increase with E . If E/T is proportional to f (the number of degrees of freedom in the zone of activation) a functional relationship of the observed kind emerges²¹). Later however a second explanation was suggested⁶). One may write the Arrhenius equation as

$$\ln D_0 = \ln D + E/RT \quad (20)$$

Provided the observed range in E/RT is much greater than the experimentally accessible range in $\ln D$ (as appears to be true of most rate constants whether physical or chemical), one may assume that $\ln D$ is approximately constant, and so find the observed functional relationship. Such relationships must however all have the same slope

$$\text{Log}_{10} D_0 = \text{constant} + \frac{0,217 E}{T} \quad (21)$$

In fact the following equations best expressed the observed functional relations⁶):

$$\text{Log } D_0 = 3,6 + 0,14 \frac{E}{T}$$

(diffusion in elastomers)

$$-\text{Log } \eta_0 = 2,43 + 0,167 \frac{E}{T}$$

(viscous flow in molecular fluids)

$$-\text{Log } \eta_0 = 0 + 0,115 \frac{E}{T}$$

(viscous flow in glasses)

$$-\text{Log } k_0 = -4,66 + 0,235 \frac{E}{T}$$

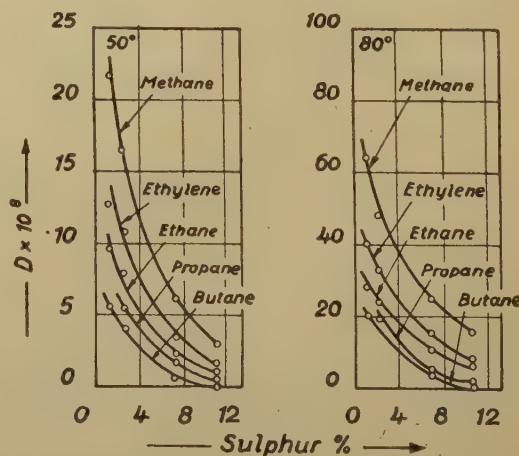
(for 42 homogeneous first order reactions)

Thus while the evidence is not wholly conclusive it seems most likely that the functional relationships can be interpreted according to this second viewpoint.

5. Cross Linking

Properties of elastomers are usually much influenced by the degree of cross-linking. It may be anticipated that cross-linking will also affect diffusion. To test this, a study was carried out using a series of rubbers with graded contents of combined sulphur⁶). One may also alter the molecular weight and size of a series of related solutes, and so demonstrate the mutual interaction of these two variables upon diffusion, permeability, solubility and molecular sieve action. The solutes used were CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ and $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, and the membranes contained 1.7, 2.9, 7.15, 11.3, 15.15 and 21.9% combined sulphur. Some of the results are indicated in Fig. 13a and b.

Permeability and diffusion coefficients are both decreased substantially by an increase in the degree of cross-linking. The smaller the "mesh" of the network of permanent cross links between individual polyisoprene chains the smaller these coefficients become. Also, for a given vulcanisate the permeability increases and diffusion coefficient de-

Fig. 13a Diffusion coefficients of some hydrocarbons in natural rubber vulcanisates (D in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$).

creases as the chain length of the diffusing molecule increases (Fig 14)*). The reason

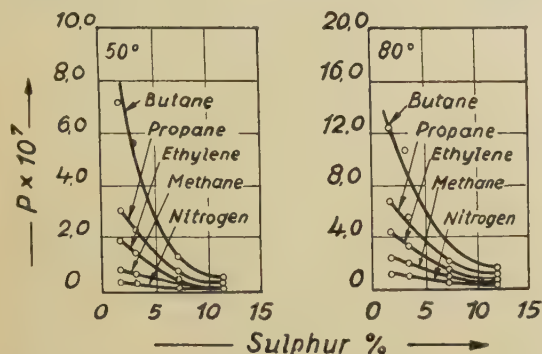


Fig. 13b Permeability constants of some hydrocarbons in natural rubber vulcanisates (P in c.c. of gas at N. T. P. passing per second through 1 cm^2 of membrane 1 mm thick under a pressure difference of 1 cm of Hg).

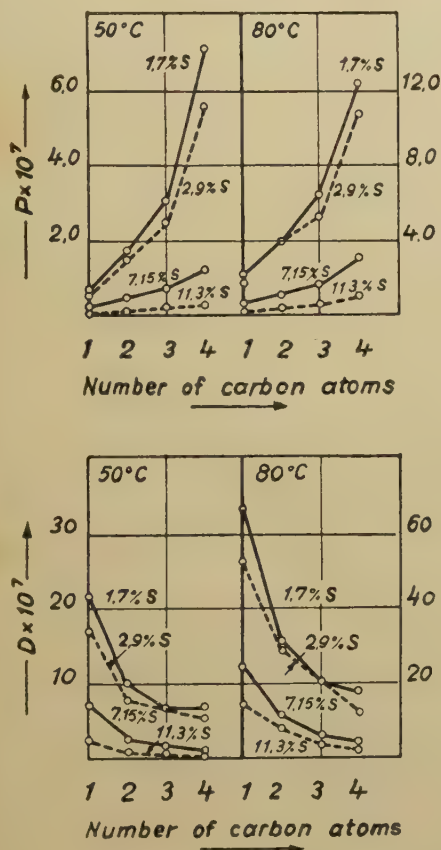


Fig. 14 Dependence of permeability constant upon the number of carbon atoms in simple n-paraffins. Dependence of diffusion coefficient upon the number of carbon atoms in simple n-paraffins.

*) The permeability constants in Fig. 13 are given in cc. (reduced to N. T. P.) diffusing per second through a cm^2 membrane 1 mm thick with a pressure difference of 1 cm of Hg between the faces of the membrane.

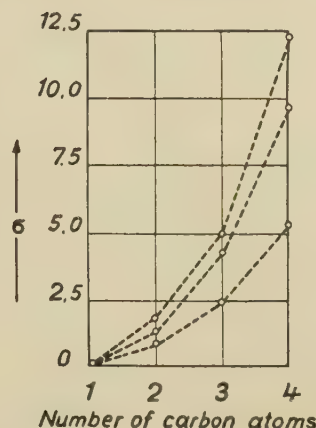


Fig. 15 Solubility constants, σ , for some hydrocarbons in a rubber vulcanisate containing 1.7% of combined sulphur. The upper curve was obtained at 40° , the middle curve at 60° , and the lowest curve at 80° . σ is measured in c.c. at N. T. P. dissolved in 1 c.c. of rubber at 1 atm. pressure.

for this difference depends on the composite nature of the permeability, P , which is proportional both to D and to the solubility constant, increases very rapidly with increasing molecular weight of the n-paraffin²³) (Fig 15), at a rate which more than offsets the corresponding decrease in D .

Except perhaps for n-pentane the solubility constants of these paraffins showed surprisingly little dependence on the % of combined sulphur from 1.7 to 11.3 . The relative values of the permeability constants for the different hydrocarbons therefore converged in magnitude with increased vulcanisation, and molecular sieve action of the membranes decreased. On the other hand however for H_2 , He and N_2 the molecular sieve action of the membrane increased very greatly on passing from a lightly vulcanised rubber to an ebonite, as indicated in Table 6.

Table 6
Relative Permeabilities of Rubber and Ebonite *)

Gas	Rubber	Ebonite
He	0,6	0,2
H_2	1,0	0,025
N_2	0,16	0,001

That the activation energy for diffusion depends also on the degree of cross-linking is indicated by data¹⁶) in Table 2. The data are for natural rubber vulcanisates with $1,7$ and $11,3\%$ of combined sulphur. D_0 (in the equation $D = D_0 e^{-E/RT}$) increases also, and therefore ΔS^* and E

*) Taking H_2 -rubber as reference systems.

show parallel changes. A unit diffusion may occur when local fluctuations of thermal energy give adequate chain separation and loosening. An increase in E due to increased cross-linking means either an increase in zone size (if the energy of loosening per polymer segment is constant) or an increase in this energy of loosening (if the zone size is constant). Since the heat of solution of the gases in the rubber did not depend significantly on the crosslinking²²) (Table 7),

Table 7

Some Heats of Solution in Rubber Vulcanisates.

Com- bined S %	ΔH cal/mol.					
	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀
1,7	0	-1000	-2650	-2700	-4000	-4700
2,9	0	- 800	-2100	-2500	-4000	-5300
7,15	0	-1400	-2450	-2000	-3400	-5700
11,3	0	-1300	-2350	-2000	-3550	-5200

it seems likely that the cohesive energy density of the rubber did not alter appreciably between 1,7 and 11,3% of combined sulphur. In this event the energy required for loosening a chain segment is probably constant and therefore the zone size must increase both with extent of cross-linking and the dimensions of the diffusing molecule. The number of chain segments to be loosened for a successful unit diffusion process for nitrogen is smaller, and involves fewer of the permanent sulphur cross-links than is the case for butane, a relatively large molecule. For butane not only would the zone of activation tend to be larger in the absence of cross linking but also in a high sulphur vulcanisate still further segments may become involved through the transmitted pull of any permanent cross links contained within the zone of activation. These predictions tend to be confirmed as the values of D_0 in Table 2 indicate.

6. Discussion

This survey indicates some points of view developed both in the writer's laboratory and elsewhere in the study of the place change mechanism of diffusion as found in elastomers. Much still remains to be done before any full understanding can be reached, but the examination of simple systems has already led to considerable advances. In the future complex systems obeying the generalised equation $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$ will continue to be studied with a view to interpreting

the concentration dependence of D . Only one such theory has so far been advanced, that of King¹⁴) based on the Brunauer-Emmett-Teller sorption isotherm, in the case of the water-keratin system. The BET isotherm however is certainly not a valid description of sorption in elastomers²³).

Summary

Membrane methods have been outlined for determining diffusion and solubility coefficients in systems where Fick's law is valid, and of determining the concentration dependence of D where the generalised diffusion equation

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

has to be used.

Some results of measurements of D for simple molecules in elastomers lead to the view that diffusion occurs by a place change mechanism involving a zone of activation and a considerable entropy and energy of activation. The Arrhenius equation $D = D_0 e^{E/RT}$ often gives a good description of the effect of temperature on D . A functional relationship of the form $\log D_0 = \text{const} + K \frac{E}{T}$

where K is a constant has been discussed and interpreted.

Systematic increases in the cross-linking of rubber caused characteristic changes in the values of D , D_0 , and E , and in the molecular sieve action of rubber. Solubilities and heats of solution in the series CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀ showed on the other hand no marked change over a range of values for the combined sulphur between 1.7 and 11.3%.

References

- 1) R. M. Barrer, *Trans. Far. Soc.* **35**, 628 (1939).
- 2) H. Daynes, *Proc. Roy. Soc.* **97 A**, 286 (1920).
- 3) R. M. Barrer, *Phil. Mag.* **28**, 148 (1939); **35**, 802 (1944).
- 4) J. C. Jäger, *Trans. Far. Soc.* **42**, 615 (1946).
- 5) R. M. Barrer, *Trans. Far. Soc.* **36**, 1235 (1940).
- 6) R. M. Barrer and G. Skirrow, *J. Polymer Sci.* **3**, 549 (1948).
- 7) L. Boltzmann, *Ann. Phys. Lpz.* **53**, 959 (1894).
- 8) J. Crank and M. E. Henry, *Trans. Far. Soc.* **45**, 636 and 1121 (1949); J. Crank and G. S. Park, *Trans. Far. Soc.* **45**, 240 (1949).
- 9) J. Physics, Japan, **8**, 109 (1932-33).
- 10) G. Grube and A. Jedele, *Z. Elektrochem.* **38**, 799 (1932).
- 11) *J. Phys. Chem.* **45**, 1398 (1941).
- 12) R. M. Barrer, *Proc. Phys. Soc.* **58**, 321 (1946).
- 13) Unpublished.
- 14) *Trans. Far. Soc.* **41**, 479 (1945).
- 15) Private communication.
- 16) R. M. Barrer, *Nature* **140**, 106 (1937).
- 17) idem, *J. Chem. Soc.* **1934**, 378.
- 18) idem, *Trans. Far. Soc.* **35**, 644 (1939).
- 19) J. Amer. Chem. Soc. **46**, 635 (1924); Also H. Wustner, *Ann. Phys. (Lpz.)*, **46**, 1095 (1915).
- 20) R. M. Barrer, *Trans. Far. Soc.* **38**, 322 (1942).
- 21) idem, *ibid.* **39**, 48 (1943).
- 22) R. M. Barrer and G. Skirrow, *J. Polymer Sci.* **3**, 564 (1948).
- 23) R. M. Barrer, *Trans. Far. Soc.* **43**, 3 (1947).

Diskussionsbemerkungen:

Diskussionsleiter: F. H. Müller (Marburg)

Mit 3 Abbildungen

Introductory Remarks

R. M. Barrer

Permeation rates through a membrane involve both solubility or sorption isotherms of gas in the polymer, and diffusion coefficients, D , within the medium. Attention is focussed equally upon both these quantities. The method developed in my laboratories is such that single experiments give both D and the solubility, provided the Fick law is valid ($\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$). The method can be extended as indicated in the paper when D is a function of C and so

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right).$$

The paper has for reasons of brevity been concerned mainly with diffusion inside the polymer. The theory of gas solubility has also been developed, basing the argument on the lattice model of monomer-polymer mixtures as surveyed by Münster (ref. page 141), but with a simple extension of this theory to include gases above their critical temperature (Barrer, Trans. Far. Soc., 43, 3, 1947). The solution process occurs from the gas phase with a conversion of translational, and sometimes of rotational, degrees of freedom to vibrational ones. Table 1

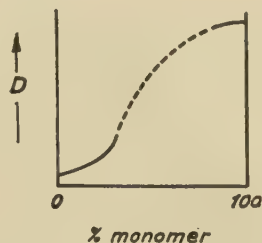


Fig. 1 Probable form of D - C curve over complete range of polymer-monomer compositions

shows the values of the solubility constant for several kinds of mobility of the sorbed molecules relative to their environment in the polymer.

For very reasonable values of ν , the mean frequency, the observed and calculated solubility constants are in quantitative agreement (Barrer, l.c., Barrer and Skirrow, J. Polymer Sci. 3, 564, 1948).

Two further points may be commented on:

(a) The form of the D - C curve in systems where D is a function of C is probably S-shaped, as indicated in Fig. 1. In mixtures poor in monomer all observers have found a rapid, nearly exponential, increase in D with C , as indicated by the full curve in Fig. 1. At the monomer rich end of the curve D for monomer in a dilute solution of polymer in monomer should depend little on the amount of polymer (just as the diffusion

Table 1
Solubility Constants for Gases in Elastomers*)

Type of Movement executed in mixture by Sorbed Molecule	Solubility Constant $K = \frac{v_0}{p \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{1}{n} \right) \frac{2}{z} (1 - v_0) \right]^{z/2}}$
(1) Freely rotating Oscillators	$K = \frac{1}{k T} \left(\frac{k T}{2 \pi m} \right)^{3/2} \frac{1}{\nu^3} \exp \left(\frac{-\Delta H + \frac{1}{2} R T}{R T} \right)$
(2) Oscillators with one principal rotation also converted to a vibration	$K = \frac{1}{k T} \left(\frac{k T}{2 \pi m} \right)^{3/2} \frac{1}{\nu^4} \left(\frac{k T}{8 \pi^2 I_1} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-\Delta H + R T}{R T} \right)$
(3) Oscillators with two principal rotations also converted to vibrations	$K = \frac{1}{k T} \left(\frac{k T}{2 \pi m} \right)^{3/2} \frac{1}{\nu^5} \left(\frac{k T}{8 \pi^2 I_1^{1/2} I_2^{1/2}} \right) \exp \left(\frac{-\Delta H + \frac{3}{2} R T}{R T} \right)$
(4) Oscillators with all three principal rotations also converted to vibrations	$K = \frac{1}{k T} \left(\frac{k T}{2 \pi m} \right)^{3/2} \frac{1}{\nu^6} \left(\frac{k T}{8 \pi^2 I_1^{1/3} I_2^{1/3} I_3^{1/3}} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-\Delta H + 2 R T}{R T} \right)$

*) v_0 denotes the volume fraction of gas in the polymer, n the number of chain segments in a polymer chain, z the co-ordination number of a gas molecule or equivalent polymer segment. ν

is a mean frequency, m the mass of a gas molecule, I_1 , I_2 and I_3 are its principal moments of inertia, and the other symbols have their usual significance.

of urea in aqueous silica gel is nearly the same as in water without silica gel). At this end the curve therefore again starts as indicated by the full line in Fig. 1. For intermediate regions the dotted curve may be presumed, and the generalised curve is therefore considered to be S-shaped.

(b) We have demonstrated the absence of rate-controlling phase-boundary processes for benzene-rubber by showing that the same values are obtained for the concentration of benzene just inside the surface by the flow method and by measurements of sorption equilibrium. In this behaviour one must distinguish between polymer membranes and metal membranes, because in metals phase-boundary processes often control the rate of diffusion of hydrogen. The importance of these phase boundary processes depends very much upon the previous treatment of the metal, in a manner recalling the catalytic activity of the metal (Barrer, *Trans. Far. Soc.*, **36**, 1235, 1940). The general effect of phase boundary processes is to reduce the concentration gradient across the membrane (Fig. 2, curve 2).

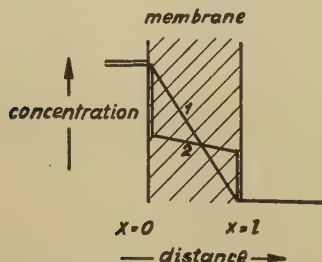


Fig. 2 Curve 1 shows the steady-state concentration gradient in the absence of rate-controlling phase-boundary processes. Curve 2 shows this gradient reduced by slow phase-boundary processes at both surfaces of the membrane

F. H. Müller, (Marburg). Man darf wohl sagen, daß es gerade die Arbeiten von Herrn Barrer waren, die dieses Teilgebiet der Hochpolymeren der endgültigen Lösung zugeführt haben. Es verbleiben nur noch Einzelfragen, die aber im allgemeineren Zusammenhang gesehen, noch weitere für das Gesamtgebiet der Hochpolymeren sehr interessante Einblicke bringen können.

Mir scheint am wesentlichsten, daß Herr Barrer klar gezeigt hat, daß wir es in den weitaus meisten Fällen, sagen wir besser, in allen Fällen ohne Komplikationen, mit einer wahren Diffusion im Inneren der Substanz zu tun haben, und daß keineswegs, wie man früher glaubte, eine Permeation nur dann stattfinden kann, wenn ein Porensystem vorhanden ist.

Die Wanderung der kleinen Moleküle im Inneren einer hochpolymeren Substanz findet also durch Platzwechsel statt, wobei die Möglichkeit hierzu

naturgemäß mit der Struktur des Hochpolymeren ebenso wie mit Art des Kraftfeldes und Größe des Niedermolekularen zusammenhängen muß. Der Permeationskoeffizient aber hängt zweitens noch von der Größe der Löslichkeit beider Komponenten ineinander ab. Damit ergibt sich ein klares und anschauliches Bild, das durch statistisch-thermodynamische Überlegungen sauber erfaßt werden kann und nun vollkommen in Einklang steht mit dem, was man sich bei anderen Stoffsystemen, z.B. bei der Diffusion von Gasen in Metallen gebildet hat.

Besonders elegant hierbei war es, die beiden maßgebenden Faktoren für die Permeation, den Diffusionskoeffizienten und die Löslichkeit durch die eine einzige Messung zu erfassen, nicht wie man es auch in der Literatur findet, durch 2 getrennte Bestimmungen. Vielleicht sind diese anderen Messungen eine erwünschte Kontrolle. So war z. B. die Deutung des positiven Temperaturkoeffizienten der Permeation bei den einen Stoffen, nämlich gerade bei denen mit geringer Löslichkeit, des negativen Temperaturkoeffizienten der anderen mit starker Löslichkeit anscheinend nur durch Vorstellungen möglich, die in Richtung der Überlegungen von Herrn Barrer gingen, aber nicht zu Ende ausgeführt worden sind [F. H. Müller, *Physik. Z.* **42**, 48 (1941); *Kolloid-Z.* **100**, 355 (1942)].

Es ist vielleicht bemerkenswert, daß man bei Verfolgung der älteren Literatur eine ganze Reihe Ergebnisse findet, die diese Vorstellung nahelegen. [Literatur findet sich bei E. Manegold, *Kolloid-Z.* **61**, 140 (1932)]. Die Durchdringung eines festen Körpers durch ein Gas war aber offensichtlich eine so ungewohnte Vorstellung, daß man diese Deutung nicht eher aufgriff.

Gewiß gibt es auch eine Reihe von Systemen, bei denen Kanalsysteme zusätzlich wirksam sind, und diese Fälle sind dann meist diejenigen, bei denen die Permeation in komplizierter Weise von der Herstellung der Membranen abhängt (Ultrafilter!).

A. Münster (Mannheim). Ist es möglich, durch Diffusionsmessungen an vernetzten Hochpolymeren den mittleren Vernetzungsgrad zu bestimmen?

R. M. Barrer (Aberdeen). There is a clear relation as shown in my paper. The diffusion coefficient D is seen to decrease as the amount of combined sulphur increases. Although the correlation between combined sulphur content and degree of cross-linking is not necessarily a linear one, the correlation could be determined by measuring the degree of swelling in benzene of the several rubber vulcanisates used, and the corresponding dependence of D upon the number of cross-links would then be known.

R. Haase (Marburg). Gibt es irgendeine Beziehung zwischen freier Aktivierungsenergie bei der Diffusion und der Änderung der freien Energie beim Lösen, wie von Eyring und anderen vermutet wurde?

R. M. Barrer (Aberdeen). No theoretical reason has so far been advanced as to why the free energy of solution of a gas in rubber and the free energy of activation for diffusion of the gas in the rubber should be correlated. From the data obtained by

Barrer and Skirrow¹⁾ one may give the following figures for diffusion and solution at 60° C in a vulcanisate with 1,7% combined sulphur:

Tabelle 1

Solute	ΔA_0 for Solution (cals/mole)	ΔG^* for diffusion (cals/mole)
N ₂	+ 1740	+ 3500
CH ₄	+ 787	+ 3700
C ₂ H ₆	— 270	+ 4400
C ₃ H ₈	— 110	+ 4150
C ₄ H ₁₀	— 875	+ 4700
n-C ₄ H ₁₀	— 1540	+ 4750

It may be assumed that $\Delta G^* \approx \Delta A^*$, and to this extent the above figures are comparable. As the free energy of solution of the gas in the rubber becomes more negative the free energy of activation for diffusion becomes more positive.

A. Smekal (Graz). The character of the monomer-polymer interaction seems to be especially interesting if the units concerned are of the same kind. Therefore, I should like to ask Professor Barrer if there are experiments on diffusion in polymers, in which the own monomers are chosen as diffusing molecules?

R. M. Barrer (Aberdeen). Experiments on the diffusion of a monomer in its polymer do not appear to have been made. It is possible that in such a system the sorption isotherm might approach most closely to the ideal postulated in the Guggenheim, Miller, Flory treatments as summarised by Münster. Experiments have been conducted in my laboratories with Mr. Fergusson on diffusion of benzene in rubber because a great deal was already understood concerning solution of benzene in polyisoprene, and one hoped that this would simplify the interpretation of the permeation velocities and of the concentration dependence of D, the diffusion coefficient.

A. Smekal (Graz). In 1944/45 in my former institute at the Halle University we used methacrylic acid-methylester as vapour or liquid to develop certain fine-structures on fracture surfaces of Plexiglas or polymethacrylic acid-methylester [D. Wapler, Diss. (Halle 1945)]. In this connection Dr. Wapler made also some experiments on the swelling of this polymer by its own monomer, the vapour entering through a normal form-surface of the specimen. Continually observing under the microscope the normal sequence of interference colours appeared with increasing time. Then the diffusion front of this process is a very sharp one; the diffusion coefficient probably being a function of the concentration of the monomer. This type of observation may be recommended also for simple quantitative measurements. — Since not freshly polymerized Plexiglas contains always a certain amount of atmospheric water vapour, this polymer is very suitable to demonstrate the difference between the independent diffusion of water or of the monomeric ester, and the cooperative effect of both diffusing agents. In the presence of the water content mentioned the entering of the monomeric ester quickly develops intense selfstressing within the polymer, giving rise to remarkable types of frac-

turing which, however, will not interest here. The simplest interpretation of the reported facts is to admit different spatial distributions of the water and of the monomeric ester molecules within the polymer, which means a sort of selective behaviour at least of one of the two sorts of diffusing molecules. (Slightly extended in comparison with the verbal version).

R. M. Barrer (Aberdeen). There is a relation between the diffusion coefficient D in the Arrhenius equation $D = D_0 e^{-E/RT}$ and E, the apparent activation energy for diffusion. In all cases the larger E becomes the smaller is the value of D. At the same time, the range in values in the term $e^{-E/RT}$ is much greater than the range in D for any one vulcanisate and for a group of different diffusing molecules. There is thus an important compensating influence in the term D₀. This shows itself in the functional relation between Log D₀ and E/T discussed in my paper.

I may comment further upon the concentration dependence of D. This relation is normally an exponential one with D decreasing as the volume fraction of monomer in the polymer increases. Recently two empirical relationships between D and concentration have been proposed:

$$(I) \log D = A - B \sqrt{w} \quad (w = \text{wt. fraction of polymer in mixture})$$

$$(II) \log D = \alpha + \beta v_0 \quad (v_0 = \text{vol. fraction of monomer in mixture}).$$

(A, B, α and β are constants). These two relations can become equivalent for dilute monomer solutions to which they have been applied¹⁾.

A. Keller (Manchester). Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Diffusion stark vom kristallinen Anteil abhängen muß. In den Kristalliten ist die Packung des Polymeren kompakter, darum ist es fraglich, ob die Moleküle durch die Kristallite diffundieren können. So sollte die Anwesenheit der Kristallite die Diffusionsgeschwindigkeit herabsetzen. Dieser Effekt sollte auch von der Größenverteilung der Kristallite abhängen. Verschiedene Orientierungszustände im amorphen Anteil sollten auch einen Einfluß auf die Diffusion haben. Diese Verhältnisse sind von sehr großem Interesse beim Färben von Fasern. Was sagen die experimentellen Ergebnisse in dieser Hinsicht?

R. M. Barrer (Aberdeen). I do not know of any data for the diffusion of a monomer in one polymer in different stages of crystallisation, but such data could in theory be obtained using rubber membranes which have been stretched to different extents.

We have however some data on the comparative behaviour of polythene and polyisoprene for the solution diffusion and permeation of benzene. The polythene is largely crystalline and the rubber amorphous. This crystallisation may have reduced the solubility apart from any difference in chemical nature, since the constant k in the Henry's law range [(amount sorbed) = k (pressure)] was four times as large in rubber as in polythene, and the polythene was also much less permeable than the rubber. This difference in permeability is partly

¹⁾ Barrer and Skirrow, J. Polymer Sci. 3, 549 and 564 (1948).

¹⁾ Boyer and Spencer, J. Polymer Sci. 5, 139 (1950); Crank and Park, J. Polymer Sci. 5, 140 (1950).

due to the solubility effect and partly due to differences in the diffusion coefficients themselves, but a full analysis of our data is not yet available.

F. H. Müller (Marburg) Die Wirkung von teilweiser Kristallisation auf die Permeation wollten wir früher durch Vergleich von Kautschuk im unverstreckten und stark gedehnten, dann teils kristallisierten Zustande erhalten. Dieser Versuch ist technisch schwierig.

Es schien uns möglich, den Kristallisationseffekt auf die Permeation am I-Kautschuk, einem mit Isozyanaten vernetzten Polyurethan, leichter zu testen. I-Kautschuk zeigt nach längerem Lagern Röntgeninterferenzen, die bei Erwärmung über 40° C verschwinden, um nach 8 Tagen wiederzukommen. Zugleich wird das Material weichelastisch.

Die Versuche zeigten erstaunlicherweise kaum einen Effekt, dagegen einen Anstieg des Permeationskoeffizienten auf das fünffache oberhalb des „Schmelzpunktes“, der bei Abkühlung sofort auf den niedrigen Wert zurückging.

Man sollte unbedingt an weiteren Material Versuche anstellen. Es wäre ja ein Zerfall der größeren in kleinere, keine deutlichen Interferenzen mehr gebenden „kristalline Bereiche“ möglich, was sich dann auch wenig im Permeationskoeffizienten bemerkbar machen würde. (Vielleicht ein neuer Weg für Schlüsse auf den Ordnungszustand!).

Trotzdem glauben wir weiterhin, daß sich z. B. die Tatsache, daß das kleinere He gegenüber dem dickeren H₂ beim Zellophan im Vergleich zu anderem Folienmaterial eine so extrem geringe Permeation zeigt, kaum anders gedeutet werden kann, als daß die Kristallite undurchdringlich sind.

(Nachträgliche Bemerkung) (mit 1 Abb.). Im Anschluß an das von Herrn Barrer in der Einführung zur Diskussion Gesagte möchte ich noch ein paar Worte über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten — in diesem Falle speziell von Wasser, aber natürlich übertragbar auf andere Fälle — anfügen. Diese Überlegungen sind kurz schon von mir in der Kolloid-Z 100, 355 (1942) angeschnitten worden.

Nicht der Konzentrationsabfall, sondern der Druckabfall innerhalb einer Folie sollte linear verlaufen. Damit folgt durch Anwendung thermodynamischer Regeln, daß sich der — oft S-förmige — Verlauf der Quellungsisothermen (Abb. 3a) auf den Konzentrationsverlauf durch eine Folie (Abb. 3b) abbildet, falls die eine Seite maximal benetzt, die andere völlig trocken ist (Fall der Wasserpermeation). — Der Konzentra-

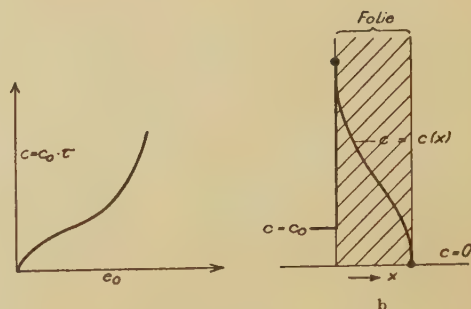


Abb. 3 a) Absorptionsisotherme
b) Konzentrationsverlauf durch eine Folie

tionsprung an der feuchten Seite vom Gasraum zur obersten Folienschicht interessiert hier nicht, er führt nur zum Unterschied zwischen Permeations- und Diffusionskoeffizienten. — M. W. wurde dieser Konzentrationsverlauf inzwischen auch durch Messungen an aufeinanderliegenden Folien von amerikanischer Seite (Doty und Mark) bestätigt. Aus einem derartig S-förmigen Konzentrationsverlauf durch die Folie aber folgt, daß D konzentrationsabhängig sein muß, und zwar groß für mittlere, kleiner sowohl für hohe als niedrige Konzentrationswerte.

Man kann sich dies m. E. nun sehr leicht modellmäßig vorstellen. Nehmen wir an, es gäbe im Polymeren zur Bindung von Wasser befähigte Stellen mit verschiedenartiger Bindungsenergie, so werden bei kleinen Konzentrationen hauptsächlich die tiefsten Kühlen besetzt sein. Es wird also seltener vorkommen, daß ein solches Molekül die Bindung verlassen und einen Platzwechsel durchführen kann, obwohl die Bindungszentren in der Nachbarschaft frei sind zu seiner Aufnahme. Bei sehr hohen Konzentrationen sind aber fast alle Mulden besetzt. Es ist zwar den lockersten Molekülen leicht möglich, die zum Verlassen ihres Platzes, zum Platzwechsel, notwendige Aktivierungsenergie zu bekommen, aber die möglichen Plätze in der Nachbarschaft sind alle besetzt. Auch da ist die Diffusionschance insgesamt klein. Am günstigsten sind die Verhältnisse für das Zustandekommen von Platzwechseln bei mittleren Konzentrationen. Mit wohl möglichen, aber sicher schwierigen Messungen der Temperaturabhängigkeiten der „differentiellen“ Diffusionskonstanten in den verschiedenen Konzentrationsbereichen bekäme man sicher interessante Aufklärungen und müßte enge Beziehungen zur Absorption erwarten.

Aus dem Institut für technische Chemie der Technischen Hochschule Mailand

Ultraschallgeschwindigkeit in Hochpolymeren

Von G. Natta und M. Baccaredda

Vorgetragen von G. Natta

Messungen der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Ultraschallwellen (Meßfrequenz = 4 MHz) in Hochpolymeren im geschmolzenen oder gelösten Zustand haben gezeigt (1), daß die Ultraschallgeschwindigkeit sich mit wachsendem Molekulargewicht merklich er-

höht (für das Polyisobutylen bei 20° von 1500 m/sec für ein Molekulargewicht von 3000 auf 1850 m/sec für ein Molekulargewicht von 200 000), während die Ultraschallgeschwindigkeit, auf die Fundamentaltalgruppe bezogen (Grundmolekular-Schall-

geschwindigkeit), unabhängig vom Molekulargewicht ist. Dabei wird die Grundmolekular-Schallgeschwindigkeit errechnet als

$$\frac{\sqrt[3]{u \cdot m}}{\rho}$$

wobei m das Grundmolekulargewicht und ρ die Dichte ist. Für dieselben Polyisobutylen wie oben resultiert der konstante Wert 720 ± 2 .

Bei den kleinsten Polymerisationsgraden ergibt sich dagegen eine etwas höhere Grundmolekular-Schallgeschwindigkeit (im Falle des Triisobutylen entspricht z. B. der Geschwindigkeit von 1237 m/sec bei 20° eine Grundmolekular-Schallgeschwindigkeit von 790).

Die Ultraschallgeschwindigkeit und insbesondere die Grundmolekular-Schallgeschwindigkeit hängt von der Zahl und Form der Verzweigungen im Molekül ab. Die experimentell zu erwartende Ultraschallgeschwindigkeit läßt sich additiv aus Werten für die einzelnen Gruppen oder Radikale, die die Fundamentalgruppe zusammensetzen, errechnen:

$$u = \left(\frac{\sum n_i \cdot R_i \cdot \rho}{\sum n_i \cdot m_i} \right)^3$$

In dieser Formel ist n_i die Zahl der Radikale pro Fundamentalgruppe mit dem Molekulargewicht m_i und dem Radikalbeitrag zur Geschwindigkeit R_i . ρ ist die Dichte der Polymeren.

Dabei soll mit Formfaktor das Verhältnis

$$f = \frac{u_{\text{exp}}}{u_{\text{ber}}}$$

zwischen experimentell beobachteten und der berechneten Geschwindigkeit bezeichnet werden. Die letztere wird unter Anwendung der Bindungsbeiträge zu den Geschwindigkeiten von Lagemann u. Corry (2) berechnet, die aus unverzweigten niedermolekularen Verbindungen stammen.

Für Substanzen mit sicher unverzweigten Molekülen wie Nylon und Polyäthylenoxyd ergeben sich die Formfaktoren zu 1 oder leicht darüber. Für Fischerparaffine mit der Schmelztemperatur 90° erhielten wir Faktoren in der Nähe von 1, ähnlich wie für natürliche Paraffine von niedrigeren Schmelztemperaturen. Polymere, die an jedem zweiten Kohlenstoffatom der Kette Äthyl- oder Phenylgruppen enthalten, zeigen Faktoren der Größe 0,82, für Polymere, die zwei Methylgruppen an jedem zweiten Kohlenstoffatom der Hauptkette enthalten wie das Polyisobutylen, ist der Faktor 0,80.

Im Butylgummi (Mischpolymerisat aus etwa 98% Isobutylen und etwa 2% Isopren), der sicher verzweigt ist, geht der Faktor in Cyclohexan- oder Heptanlösung auf 0,65 bis 0,70 herunter. Er ist damit tiefer als bei Naturkautschuk (0,90), Buna 32 (0,84) und hydriertem Buna 32 (0,82).

Neuere Messungen an verschiedenen Mustern von festem Polyäthylen verschiedener Herkunft und unterschiedlicher Molekulargewichte ergaben gelöst bei höheren Temperaturen in geschmolzenem Paraffin für Konzentrationen von 8—16,5% Ultraschallgeschwindigkeiten, die auf Werte zwischen 1198 und 1398 m/sec (bei 125°) gegenüber den zwischen 1530 und 1720 m/sec für 20° liegenden herabgesetzt waren.

In Tab. 1 sind die Resultate zusammengestellt, sämtlich bezogen auf eine Temperatur von 125°, da der größte Teil der Messungen bei dieser Temperatur ausgeführt wurde.

Tabelle 1

	c	u	ρ_1	ρ_f
Polythen ICI	5,87	1265	0,780	—
(Alte Muster von Jahr 1939)	11,44	1398	0,819	—
Polythen ICI (Mol. Gew. 15 000)	12,30	1229	0,809	0,798
Polythen ICI (Mol. Gew. 17 000)	12,58	1204	0,806	0,797
Polythen ICI (Mol. Gew. 19 000)	8,57	1307	0,800	0,789
	13,10	1327	0,798	
Polythen Bakelite Co. (Mol. Gew. 19 000)	8,00	1198	0,783	0,784
	16,44	1260	0,798	

u ist die Ultraschallgeschwindigkeit, ρ_1 ist die Dichte, die für die Polythene im geschmolzenen Zustand aus den Messungen in Lösungen von den Konzentrationen c_i (Gew. % der Polythene) extrapoliert wurden; ρ_f ist die pyknometrisch bei höheren Temperaturen bestimmte und auf 125° extrapolierte Dichte der geschmolzenen Polythene(3).

Die aus den konzentrierten Lösungen bestimmten Werte von ρ_1 sind größer als ρ_f . Wegen der Nichtidealität der Lösungen sollten die berechneten Formfaktoren nur eine angenäherte Bedeutung beweisen.

Die auf Grund der Dichten der Lösungen berechneten Werte des Formfaktors für die verschiedenen Proben liegen zwischen 0,90 und 1,00 und stimmen daher mit der Annahme, daß die Polythene je nach der Herstellungsmethode eine etwas verzweigte Struktur besitzen können, überein.

Die beobachteten größeren Dichten der konzentrierten Lösungen könnten der Gegenwart von orientierten Aggregaten der Polythenmoleküle zugeschrieben werden.

Charlesby (4) hatte in der Tat beobachtet, daß das geschmolzene Polythen bei einer Temperatur wenig oberhalb der Schmelztemperatur Anteile enthält, die nicht völlig ungeordnet sind.

Die Schallgeschwindigkeit des untersuchten amerikanischen Produktes ist viel niedriger als die des englischen Produktes ICI bei gleichem Molekulargewicht. Dieser Unterschied kann mit der Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften und der Bearbeitungsfähigkeit der beiden Produkte in Beziehung gebracht werden. In der Tat erscheint das amerikanische Produkt auch bei sehr viel höheren Temperaturen als der Schmelztemperatur weniger flüssig als das englische und teilweise gequollen.

Der Formfaktor dieses letzten Produktes ergibt einen geringeren Wert ($\sim 0,95$), und dies würde darauf hindeuten, daß es sich um ein verzweigteres Produkt handelt — bei gleichem Molekulargewicht — als bei dem Produkt ICI (Formfaktor $\sim 1,00$).

Auch andere Polymere haben den Einfluß der Verzweigung gezeigt. Für verschiedene Polyester und Polyäther mit Verzweigungen an sauerstoffhaltigen Gruppen, für die der Schallgeschwindigkeitswert für den geschmolzenen Zustand aus sehr verdünnter Lösung extrapoliert wurde und deshalb mit gewisser Zurückhaltung betrachtet werden muß, ergaben sich Formfaktoren kleiner als 1 (Polyakrylmethylester 0,89, Polymethakrylmethylester 0,63, Polyvinylisobutylester 0,78).

Die Gegenwart von wenigen und langen Verzweigungen hat auf die Ultraschallgeschwindigkeit der Polymeren in Lösung einen geringen Effekt, wie die Gegenüberstellung von wäßrigen Stärkelösungen und von Dextrinen, die eine sehr hohe Ultraschallgeschwindigkeit zeigen, ergab.

Einen bemerkenswerten Einfluß auf die Ultraschallgeschwindigkeit hat die Dichte der Polymeren. Wichtig scheint, daß wir bei einigen Hochpolymeren und insbesondere bei Zellulosederivaten beobachtet haben, daß die Dichten in Lösungen, berechnet auf Grund der Additivität der spezifischen Volumina der Komponenten, merklich über der für das feste Polymere liegen.

Da unsere Extrapolationen der Ultraschallgeschwindigkeit auf der Hypothese des idealen Verhaltens der Mischungen hinsichtlich der spezifischen Volumina der Komponenten beruhen, können wir nicht, wenigstens im Augenblick, genaue Werte der Ultraschallgeschwindigkeit für irgendein Zel-

lulosederivat angeben, es sei denn, daß die geringeren Dichten im festen Zustand der Existenz von Mikrohöhlräumen zugeschrieben werden können. Die Ultraschallgeschwindigkeit von Äthylzellulose (extrapoliert aus Gemischen von einem Teil Methanol und neun Teilen Benzol) ergab 1290 und die von Azethylzellulose in Azeton 1315. Für Trinitrozellulose in Azeton, bei denen wir großen Zweifel an der Idealität der Lösung haben, scheint die Ultraschallgeschwindigkeit noch viel tiefer zu liegen, wahrscheinlich unterhalb von 1000 m/sec.

Die Tab. 2 enthält die Mittelwerte der Ultraschallgeschwindigkeiten (m/sec) von verschiedenen von uns untersuchten polymeren Substanzen, die bei 20°C gemessen oder auf 20°C extrapoliert wurden, sowie die entsprechenden Formfaktoren.

Tabelle 2

Naturparaffin		
Schm. P. 60°	1421	1,00
Fischerparaffine		
Schm. P. 90°	1497	1,02
Polyäthylen ICI		
M. Gew. 19 000	1600	1,00
Polyäthylen Bakelite Co.		
M. Gew. 19 000	1535	0,95
Polyäthylenoxyd	1602	1,03
Nylon 6,6	1680	1,00
Polyisobutylene		
(niedrigmolekular)	1495	0,80
Polyisobutylene B 6	1460	0,79
Polyisobutylene B 15	1485	0,79
Polyisobutylene B 200	1848	0,79
Butylgummi	1395	0,65
Polyalfabutylene		
(niedrigmolekular)	1395	0,82
Polystyrol		
M. Gew. 40 000	1500	0,82
Naturgummi	1620	0,90
Naturgummi gereinigt	1530	0,85
Buna 32	1435	0,82
Buna 32 hydriert	1530	0,82
Polyvinylisobutyläther	1160	0,78
Polymethylakrylat	1257	0,89
Polymethylmetakrylat	1265	0,63
Stärke (löslich)	1750	n.b.
Dextrine	1980	n.b.
Äthylzellulose		
(45—46% C ₂ H ₅ O)	1290	n.b.
Azethylzellulose (2 ¹ / ₂)	1315	n.b.
Nitrozellulose (3)	830	n.b.

Schrifttum:

- 1) Natta, G. u. M. Baccaredda, Gazz. Chim. Ital. 79, 364 (1949); J. Polymer Sci. 4, 533 (1949); Makromol. Chem. 4, 134 (1949).
- 2) Lagemann, R. T. u. J. E. Corry, J. Chem. Phys. 10, 759 (1942).
- 3) Natta, G. u. M. Baccaredda-Rend. Accademia Lincei (8) 4, 360 (1948).
- 4) Charlesby, Proc. Phys. Soc. 57, 510 (1945).

Diskussionsbemerkungen:

Diskussionsleiter: G. Schmid (Stuttgart)

Mit 1 Abbildung

G. Schmid (Stuttgart). In der Schallgeschwindigkeit liegt eine Stoffkonstante vor, die durch die hochgezüchteten Meßmethoden der neueren Ultraschallexperimentiertechnik heute mit größter Genauigkeit und in kürzester Zeit zugänglich ist. Die Schallgeschwindigkeit in einer Flüssigkeit auf einige Promille genau zu bestimmen, ist heute eine Angelegenheit, die ein angelernter Laborant mit einer vorhandenen Apparatur in wenigen Minuten erledigen kann. Ich glaube, daß diese so leicht zugänglich gewordene Naturkonstante für die Chemie noch viel zu wenig ausgenützt wird. Es ist daher sehr erfreulich, daß uns der Herr Vortragende mit seiner Methode einen Weg gezeigt hat, auf dem man selbst so schwierige Fragen wie die Verzweigung von Makromolekülen mit Hilfe von Schallgeschwindigkeitsmessungen mit Erfolg angehen kann. Auf den Vorschlag, die Diskussion in drei Hauptpunkte zu gliedern, nämlich 1. anschauliche Deutung der Additivität, 2. Beziehung zum elastischen Verhalten, 3. Auswirkung von Dichteschwankungen in Hohlräumen, hat Herr Natta bereits einige ergänzende Bemerkungen zu jedem Punkte vorbereitet. Ich möchte vorschlagen, daß wir zuerst Punkt 1 und 2 zusammen diskutieren, und bitte Herrn Natta, zunächst die ergänzenden Ausführungen zu diesen beiden Punkten zu machen.

G. Natta (Milano). 1. Deutung der Additivitätsregel: Die Gleichung von Rama Rao

$$\frac{\sqrt[3]{u}}{\rho} M = \sum R_i,$$

in der R_i additive Atomwerte darstellen, ist rein

empirisch. Da $\frac{\sqrt[3]{u}}{\rho}$ praktisch unabhängig von der Temperatur ist, gilt dasselbe auch für $\sum R_i$. Lagemann und Corry haben in die Rama-Rao-Gleichung anstatt der Atomkonstanten die Bindungskonstanten eingeführt. Wir haben bessere Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten durch Einführung von Radikalkonstanten, anstatt der Atomkonstanten, besonders für verzweigte Moleküle, beobachtet. Für niedermolekulare Verbindungen ergibt die Additivitätsregel sehr gute Übereinstimmung ($\pm 1\%$ bis $\pm 10/100$) für unverzweigte Moleküle. Für verzweigte Moleküle gibt es größere Unterschiede, die man vermindern kann (auf 1%), wenn man einen Koeffizienten zu der Radikalkonstanten für die Lage der Verzweigung in der Kohlenstoffkette einführt. Dieser Koeffizient ist kleiner als 1 und umso kleiner, je weiter die Verzweigung von dem Ende der Kette entfernt liegt. Für die sehr langen Moleküle von Hochpolymeren nimmt dieser Koeffizient den niedrigsten Wert an. Daher haben wir als Formfaktor das Verhältnis zwischen der experimentellen und der für unverzweigte Struktur berechneten Schallgeschwindigkeit gewählt. Es gibt dies ein Maß für Zahl und Größe der Verzweigungen.

2. Beziehung zum elastischen Verhalten: In einer Flüssigkeit besteht zwischen Schallgeschwindigkeit und adiabatischer Kompressibilität die bekannte Beziehung: $u = \frac{1}{\sqrt{\rho \cdot \beta}}$. Die elasti-

schen Eigenschaften im flüssigen Zustand sind von ganz anderer Art als im festen Zustand. Dasselbe gilt für die Schallgeschwindigkeit: Z.B. besitzt Naturgummi im festen vulkanisierten Zustand eine außerordentlich niedrige Schallgeschwindigkeit (54 m/sec), in gelöstem unvulkanisierten Zustand aber die normale (ungefähr 1550 m/sec). Die Bildung von Mizellen oder von Molekül-Aggregaten in Lösung oder im geschmolzenen Zustand vergrößert nach unseren Messungen im allgemeinen die Schallgeschwindigkeit und sollte in Beziehung zu einer Verminderung der Kompressibilität stehen. Die Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Struktur und der Verzweigung der isomeren Moleküle könnte nicht nur in Beziehung zu den intermolekularen freien Räumen stehen, sondern müßte auch einem Unterschied im inneren elastischen Verhalten der einzelnen Moleküle zugeschrieben werden.

G. Schmid (Stuttgart). M. R. Rao¹⁾ hat für niedermolekulare Substanzen gefunden, daß der Ausdruck

$$S = \frac{u^{1/3} M}{\rho}$$

(u = Schallgeschwindigkeit, M = Molekulargewicht, ρ = Dichte) für nichtassozierte Flüssigkeiten eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist, und hat diese Konstante S „molekulare Schallgeschwindigkeit“ genannt. Ob diese Bezeichnung für eine Größe, die nicht die Dimension einer Geschwindigkeit hat, besonders glücklich ist, darüber wollen wir, so möchte ich vorschlagen, jetzt nicht diskutieren. Rao fand außerdem, daß sich die S -Werte für chemische Verbindungen aus atomaren Inkrementen additiv zusammensetzen lassen. Herr Natta hat nun offenbar diese auch von anderer Seite²⁾

bestätigte Regel der Konstanz des Ausdrucks $\frac{u^{1/3} M}{\rho}$

auf die makromolekularen Substanzen ausgedehnt, wobei aber bei den Höherpolymeren nicht etwa das Molekulargewicht selbst, sondern das Grundmolekulargewicht eingesetzt werden muß. Der Aus-

druck $\frac{u^{1/3}}{\rho}$ scheint also nicht nur unabhängig von der Temperatur, sondern auch vom Polymerisationsgrad zu sein. Zur Einleitung der Diskussion über die Beziehung dieser auffallenden Konstanz zum elastischen Verhalten der Flüssigkeiten darf ich vielleicht vorweg folgende Konsequenz ziehen. Setzen wir voraus, daß $\frac{u^{1/3}}{\rho} = \text{const.}$ ist, bedenken wir weiter, daß nach einer grundlegenden Formel der theoretischen Akustik

$$u = \sqrt{\frac{1}{\beta_{ad} \cdot \rho}}$$

ist, so können wir diese beiden Formeln kombinieren zu

$$\beta_{ad} \cdot \rho^2 = \text{const.}$$

Darin ist β_{ad} die adiabatische Kompressibilität der Flüssigkeit. Die auffallende Konstanz der sogenannten molekularen Schallgeschwindigkeit würde dann anders ausgedrückt heißen, daß eine sehr kleine

¹⁾ Rao, M. R., Ind. Phys. 14, 109 (1940); J. Chem. Phys. 9, 682 (1942).

²⁾ Lit. s. L. Bergmann, Der Ultraschall und seine Anwendungen in Wissenschaft und Technik (Stuttgart 1944).

Dichteabnahme, also eine kleine Dilatation durch Erwärmung oder Änderung des Polymerisationsgrades eine relativ große Zunahme der Kompressibilität zur Folge hätte und umgekehrt. Vielleicht empfindet man die Konstanz von $\beta_{ad} \cdot \rho^7$ als ganz plausibel, da bei einem Auseinanderrücken oder Zusammenpressen der Moleküle die Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte zwischen ihnen zweifellos mit einer hohen Potenz ihres gegenseitigen Abstandes ab- bzw. zunehmen. Jedenfalls ist die Konstanz des Ausdrucks $\beta_{ad} \cdot \rho^7$ eine notwendige Folgerung aus der Konstanz der sogenannten molekularen Schallgeschwindigkeit, die an niedermolekularen Substanzen schon von verschiedener Seite bestätigt worden ist.

F. H. Müller (Marburg). (Nachträglich). Es ist vielleicht ganz interessant, daß nach der kürzlich veröffentlichten molekularkinetischen Auffassung der Flüssigkeiten, von K. Altenburg (Kolloid.-Z. 117, 153 [1950]) nicht, wie aus obiger Gleichung folgend:

$$\frac{\delta\beta}{\beta} = 7 \frac{\delta\rho}{\rho}$$

sondern

$$\frac{\delta\beta}{\beta} = 3 \frac{\delta\rho}{\rho}$$

resultiert. Dabei ist die Altenburgsche Formel für die Schallgeschwindigkeit durchaus der von Schaafs (Z. phys. Chem. 194, 28, 39, 66, 170 [1944]) angegebenen und experimentell geprüften analog. Die Theorie scheint also noch nicht vollkommen entwickelt zu sein.

A. Sippel (Freiburg/Br.). Es besteht anscheinend eine ausgesprochene Analogie zu der Parachormethode. Diese Methode eignet sich ebenfalls, wenn man von dem valenztheoretischen Gewand, in dem sie ursprünglich von Sugden dargestellt wurde, absieht³⁾, dazu, 1. Ringbildung und 2. Verzweigung des Moleküls nachzuweisen; 3. ist auch der Parachor nicht ganz unabhängig von der Kettenlänge, d. h. die Additivität wird auch in diesem Falle durch sehr lange Ketten gestört.

G. Schmid (Stuttgart). Nach Beobachtungen von Lagemann und Dunbar⁴⁾ gibt es einen allgemeinen Zusammenhang zwischen der molekularen Schallgeschwindigkeit und dem Parachor; er lautet:

$$S = a + b \cdot x,$$

worin a und b innerhalb einer homologen Reihe Konstanten sind und x der Parachor ist. Diese Beziehung gilt aber nicht nur für den Parachor, sondern auch für eine Reihe anderer Größen, die ein Ausdruck für das Eigenvolumen der Moleküle sind und sich durch Inkremente additiv zusammensetzen lassen, z. B. für die Molrefraktion, das inkompressible Volumen der van der Waals'schen Gleichung, das kritische Volumen usw. Von allen diesen Größen dürfte aber die molekulare Schallgeschwindigkeit am leichtesten und genauesten zugänglich sein.

G. Natta (Milano). Wir haben eine Proportionalität zwischen der molekularen Ultraschallgeschwindigkeit U und dem Parachor P für nichtpolare Substanzen, z. B. für Kohlenwasserstoffe, beobachtet. Darüber hat Baccaredda kürzlich eine

Arbeit veröffentlicht⁵⁾. Z. B. entspricht der Erniedrigung von U wegen Verzweigung eine Erniedrigung von P. In der folgenden Tabelle sind die Werte von U und P und U/P für verschiedene Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.

Tabelle 1

Substanz	$\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_T$ $M = U$	$\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T$ $M = P$	P/U
n-Heptan	1538	310,1	0,2016
2-Methylhexan	1533	309,1	0,2016
3-Methylhexan	1522	306,8	0,2016
3-Aethylpentan	1513	304,2	0,2011
2,2-Dimethylpentan	1526	305,3	0,2001
2,4-Dimethylpentan	1526	306,5	0,2008
2,3-Dimethylpentan	1512	304,3	0,2013
3,3-Dimethylpentan	1505	304,0	0,2020
2,2,3-Trimethylbutan	1500	301,4	0,2009
n-Pentan	1154	231,0	0,2002
1,n-Penten	1076	218,2	0,2028
Cyclopentan	1008,9	205,0	0,2031
Cyclopenten	941,0	192,8	0,2049
n-Hexan	1346	270,6	0,2010
1,n-Hexen	1268	258,2	0,2036
Methylcyclopentan	1200	243,8	0,2031
Cyclohexan	1172,0	241,8	0,2063
Methylcyclohexen	1130	232,9	0,2061
Cyclohexen	1113,8	230,4	0,2068
Benzol	976,6	206,0	0,2111
n-Heptan	1538	310,1	0,2016
1,n-Hepten	1460	298,1	0,2042
Aethylcyclopentan	1380	283,8	0,2056
Methylcyclohexan	1356	280,9	0,2072
Methylcyclohexen	1304	269,4	0,2066
Toluol	1168	246,0	0,2106
n-Oktan	1728	350,8	0,2016
1,n-Oktan	1654	338,2	0,2045
Propylcyclopentan	1586	323,8	0,2042
Aethylcyclohexan	1556	320,9	0,2062
1,1-Dimethylcyclohexan	1540	316,1	0,2052
o-Xylol	1340	283,3	0,2114
m-Xylol	1356	284,3	0,2096
p-Xylol	1357	283,8	0,2091
Aethylbenzol	1345	283,6	0,2108

Was die experimentelle Bestimmung von U und P betrifft, so möchte ich betonen, daß die Schallgeschwindigkeit viel weniger empfindlich gegen chemische Verunreinigung ist als der Parachor.

³⁾ Sugden, S., Ber. 63, 2185 (1930).

⁴⁾ Lagemann u. Dunbar, J. Phys. Chem. 49, 428 (1945).

⁵⁾ Baccaredda, M., Chimica e Industria 32, 155 (1950).

A. Nielsen (Hamburg). Da der Herr Vortragende nur Beispiele von unvulkanisiertem Kautschuk angeführt hat, sei gefragt, wie die Verhältnisse bei vulkanisiertem Kautschuk liegen. Die Schallleitung in vulkanisiertem Kautschuk ist bekanntlich um eine Zehnerpotenz niedriger als bei anderen Werkstoffen. Sie liegt in der Größenordnung von 40 m pro Sekunde. Gegenüber den angegebenen Werten von unvulkanisiertem Kautschuk, die aus dem Versuch hervorgehen, bedeutet dies eine überraschende starke Verminderung der Schallgeschwindigkeit. Gibt es einen Übergang zwischen beiden Werten, und wo liegt dieser Übergang? Gibt es eine Beziehung zwischen der Fortleitung des Ultraschalls und dem Vernetzungsgrad, welcher bei der Vulkanisation erreicht wird?

G. Natta (Milano). Alle unsere Messungen wurden in flüssigem (geschmolzenen oder gelösten) Zustand durchgeführt. Nur durchsichtige und nicht zu viskose Flüssigkeiten kann man durch optische Methoden untersuchen. Daher war es unmöglich, vulkanisierten Kautschuk zu prüfen. Die Lösungen von unvulkanisiertem Kautschuk und von Buna 32 gaben Ergebnisse, die mit denen übereinstimmen, die man aus der bekannten Struktur und Verzweigung dieser Verbindungen voraussehen kann.

G. Schmid (Stuttgart). Ich darf vielleicht noch einmal betonen, daß es sich bei den Messungen von Herrn Natta, mit dem ich mich vor dem Vortrag eingehend unterhalten habe, im allgemeinen um Extrapolationen handelt. Die Messungen werden immer an flüssigen Systemen durchgeführt. Da die interessierenden Substanzen jedoch oft in fester Form vorliegen, werden sie entweder in einem Lösungsmittel gelöst und aus dem Konzentrationsverlauf der Schallgeschwindigkeit auf die Schallgeschwindigkeit der reinen Substanz extrapoliert, oder sie werden geschmolzen und aus dem Temperaturverlauf der Schallgeschwindigkeit auf die Schallgeschwindigkeit der unterkühlt flüssigen Substanz bei Zimmertemperatur extrapoliert. Beide Extrapolationen führen, wieschon W. Schaaffs⁷⁾ gezeigt hat, zu ziemlich dem gleichen Wert; auch ist der erstere Wert weitgehend unabhängig von der Art des verwendeten Lösungsmittels.

A. Nielsen (Hamburg). Bei der Aufnahme des Ultraschalles in Gegenständen, welche den Ultraschall nur langsam leiten, müßte eine Erwärmung auftreten. Kann man diese Erwärmung ausnutzen, um solche Gegenstände mit Ultraschall zu erhitzen?

G. Natta (Milano). Unsere Messungen wurden in einem Thermostaten ausgeführt. Die angewandte elektrische Energie betrug 30 Watt, von denen nur einige Prozente in Ultraschallenergie umgewandelt wurden. Das Volumen der geprüften Flüssigkeiten war im allgemeinen 20 cm³, die kühlende Oberfläche 30 cm². Um die Messungen bei konstanter Temperatur auszuführen und den Einfluß jedweder Erwärmung zu verhindern, dauerte die Schallstrahlung bei jeder endgültigen Messung nur 2–4 Sekunden. Die innere Temperatur ist immer kontrolliert worden, und die Temperaturschwankungen sind im allgemeinen innerhalb von $\pm 0,1^\circ \text{C}$ geblieben.

G. Schmid (Stuttgart). Man kann mit Ultraschall natürlich zähe Flüssigkeiten erwärmen, die ihn ja stark absorbieren. Dabei ist aber zu bedenken, daß die Eindringtiefe der Erwärmung gerade bei sehr zähen Flüssigkeiten meist nur gering ist, da der Schall schon in dünner Schicht völlig absorbiert wird. Man erhält also nicht etwa wie bei den elektrischen Kurzwellen gleichmäßige Durchwärmung.

W. Meskat (Dormagen). Ist es möglich, Lösungen von Azetylzellulose sowie von Zellstoff in Schwefelsäure bei niedrigen Temperaturen auf diesem Wege zu untersuchen, und inwieweit erhält man hier eine neue Methode, verschiedene Ordnungszustände dieser Stoffe in Lösungen zu bestimmen, evtl. Aussagen über die Verteilung der mehr oder weniger geordneten Bereiche zu machen?

G. Natta (Milano). Wir sind experimentell nur für die Untersuchungen von Flüssigkeiten ausgerüstet. Daher können wir keine Messungen in festem Zustand ausführen. Die festen Hochpolymeren aber, die wir in gelöstem Zustand prüfen, müssen die Bedingung erfüllen, daß sich ihre Lösungen hinsichtlich der Dichte-Volumen-Konzentrationsänderung ideal verhalten.

R. Hosemann (Treysa). Ist die Bedingung erfüllt, daß die Kettenlänge klein gegenüber der Wellenlänge ist?

G. Natta (Milano). Die Kettenlänge war stets für die von uns untersuchten Hochpolymeren kleiner als die experimentelle halbe Wellenlänge (0,01–0,02 cm) bei der von uns verwendeten Frequenz (4 MHz). Daher war die von Herrn Hosemann genannte Bedingung immer erfüllt.

Nur in einem Fall, für eine durchsichtige Azetonlösung von einem besonderen Muster von Azetylzellulose, konnten wir kein Ultraschallgitter beobachten.

Wegen anderer anomaler Eigenschaften der Lösungen dieser Probe, die eine vernetzte Struktur voraussehen ließen, haben wir nur ungenügende Hinweise dafür, daß das anomale Verhalten hinsichtlich der Bildung des Ultraschallgitters der Größe der Molekularaggregate zuzuschreiben ist.

A. Peterlin (Ljubljana). Man weiß, daß die Makromoleküle für jede Formänderung eine gewisse Zeit nötig haben, was W. Kuhn durch Einführung der inneren Viskosität zum Ausdruck brachte. Im Schallfelde treten so schnelle Volumenverformungen auf, daß die Makromoleküle wegen der endlichen Einstelldauer nicht folgen können. Darauf führt man teilweise den Abbau solcher Moleküle im Schallfelde zurück. Diese Steifheit müßte sich in einer Verminderung der adiabatischen Kompressibilität und somit in einer Erhöhung der Schallgeschwindigkeit auswirken. In der Nähe der Einstellzeit des Makromoleküls müßte man außerdem auch Dispersion finden. Am ehesten könnte man einen solchen Effekt bei den verhältnismäßig steifen Zellulosen finden, die leider in Schmelze nicht zu erhalten sind.

Im gleichen Sinne wirkt die gegenseitige Verknäulung der langen Molekülketten, durch welche weit entfernte Gebiete miteinander durch Kräfte verbunden sind, wie man es z. B. recht deutlich bei der Viskosität sieht. Die Rückstellkraft bei der Volumendeformation in der Schallwelle müßte die

⁷⁾ Schaaffs, W., Z. Phys. 105, 658 (1937).

Schallgeschwindigkeit anwachsen lassen. Der Effekt ist allerdings sehr klein, am größten bei den ganz kurzen Ketten, was mit den Messungen von Herrn Natta gut übereinstimmt.

G. Natta (Milano). Was die Abhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeit von dem Polymerisationsgrad betrifft, so hatten wir beobachtet, daß die Ultraschallgeschwindigkeit für Polyisobutylen (MG. 2000–200000) mit dem Molekulargewicht regelmäßig, d. h. proportional mit der dritten Potenz der Dichte, zunimmt. Der Formfaktor bleibt daher konstant und ist unabhängig vom Molekulargewicht. Nur für die kleinsten Polymerisationsgrade (z. B. Di- und Tri-isobutylen) ist der Formfaktor merklich größer.

E. Jenckel (Aachen). Wenn ich recht verstanden habe, werden eben beim Mono-, Di- und Triisobutylen andere Werte gefunden als beim Polyisobutylen. Das ist doch der gesuchte Effekt.

A. Peterlin (Ljubljana). Ja. In der Tat scheinen nach den Natta'schen Messungen diese Effekte durch die Dichteänderung völlig überdeckt zu sein. Man wird zum Schluß geführt, daß die innere Verkettung der langen Makromoleküle mit den entsprechenden statistischen Kräften zu einer so großen Dichteerhöhung führt, daß dadurch die Versteifung des Materials wettgemacht wird. Nach ganz rohen Überschlagrechnungen verschwindet die Versteifung der Schmelze bei großem M und würde höchstens bei den niedrigsten Polymerisaten meßbar werden, wo gerade die statistischen Betrachtungen sehr unzuverlässig werden. Der Effekt liegt in der Richtung, wie es den Natta'schen Messungen an Tri-isobutylen entspricht, d. h. die niedrigsten Polymeren zeigen einen größeren Wert der Grundmolekular-Schallgeschwindigkeit als die höheren Glieder.

G. Schmid (Stuttgart). Die zu erwartende Dispersion liegt wahrscheinlich bei sehr viel niedrigeren Frequenzen. Wir haben selbst Versuche des Abbaus von Makromolekülen in verdünnter Lösung mit Ultraschall durchgeführt⁸⁾ und erwarteten ein Nachlassen der Abbauwirkung mit fallender Frequenz, weil wir annahmen, daß nur bei sehr hohen Frequenzen (Schwingungsdauer $\ll$ Relaxationszeit der Mikro-Brownschen Bewegung) das makromolekulare Gelgerüst gegen die Schallwellen steif genug ist, um von ihnen zerrissen zu werden. Wir konnten allerdings bis auf 10 kHz herab bisher noch kein Nachlassen der Abbauwirkung beobachten.

H. A. Stuart (Hannover). Bleibt die Gültigkeit der Additivitätsregel bestehen, wenn man statt mit Grundmolekülen mit Segmenten rechnet?

G. Natta (Milano). Es ist praktisch gleichgültig bei der Anwendung der Additivitätsregel, sich auf Grundmoleküle oder auf bestimmte Segmente zu beziehen.

W. Knappe (Darmstadt). Im Hinblick auf die von Nielsen aufgezeigte Möglichkeit der Erwärmung von Kunststoffen mittels Ultraschall erscheint die Untersuchung der Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz sinnvoll. Dort, wo eine

Dispersion der Geschwindigkeit auftritt, ist gleichzeitig ein Bereich starker Absorption zu erwarten. Solche Untersuchungen bilden eine wesentliche Ergänzung zu den Messungen der E-Modul-Dispersion von F. H. Müller, die somit auf den Bereich hoher Frequenzen ausgedehnt werden, und zu den dielektrischen Messungen von Würstlin, die hierdurch ihr Analogon für die unpolaren Substanzen finden.

G. Schmid (Stuttgart). Die Ultraschallabsorption, die notwendig mit Dispersion verknüpft ist, ist für Gase sehr eingehend experimentell untersucht und theoretisch durchdiskutiert. Es ist sicher, daß auch in Flüssigkeiten mit der Dispersion eine Absorption im gleichen Frequenzbereich zu erwarten ist. Aber die Absorptionsmessungen sind wesentlich unangenehmer und ungenauer durchführbar als die Schallgeschwindigkeitsmessungen.

F. H. Müller (Marburg/L.). (Nachträglich). Natürlich wäre es erwünscht, auch mechanisch das gesamte Frequenzspektrum von 0 bis zu den höchsten Frequenzen zu kennen. Leider erfordert dies noch wesentlich höhere vielseitige apparative Aufwendung als im dielektrischen Falle. Wir hatten z. B. auch schon daran gedacht, durch optische und Wärmeleitungsmessungen sogar das Gebiet der Hyperschallwellen einzubeziehen.

A. Matthes (Wolfen). Die gefundenen Formfaktoren geben, wenn man sie als Maßstab für vorhandene oder nicht vorhandene Verzweigung der Molekülketten betrachtet, deutliche Parallelen mit dem Ausfall der $([\eta]P)$ -Funktionen (Beziehung zwischen Viskositätskennzahl und Polymerisationsgrad) der untersuchten Stoffe und interessieren den Chemiker deshalb lebhaft. Besonders wichtig erscheint es, auf diese Weise zunächst einmal die völlig unverzweigten Stoffklassen ausfindig zu machen.

G. Natta (Milano) (mit 1 Abb.). 3. Auswirkung von Dichteschwankungen u. Hohlräumen. Nach der empirischen Regel von Rama Rao ist die Schallgeschwindigkeit der 3. Potenz der Dichte proportional. Daher übt jede Dichteschwankung einen sehr großen Einfluß aus. Bei idealen binären Lösungen gilt die von uns angegebene Regel:

$$u_x = \frac{1}{\left(\frac{x}{u_1 \varrho_1} + \frac{1-x}{u_2 \varrho_2}\right) \varrho_x}$$

Wenn man die Schallgeschwindigkeit u_1 von einem und die Dichte der beiden Bestandteile und außerdem ϱ_x der Mischung kennt, kann man sehr genau die Schallgeschwindigkeit der anderen Komponente aus der Geschwindigkeit u_x der Mischung bestimmen⁹⁾.

Die Dichteschwankungen der nichtidealen Mischungen beeinflussen in sehr starker Weise die Schallgeschwindigkeit, und die oben genannte Regel ist nicht mehr gültig.

Bei hochmolekularen Verbindungen (z. B. bei Zelloxiderivaten) können in festem Zustand Hohlräume vorhanden sein. In den Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln kann man daher viel größere Dichten beobachten als in festem Zustand.

⁸⁾ Schmid, G. und W. Poppe, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 53, 28 (1949).

⁹⁾ Natta, G. und M. Baccaredda, Rend. Acc. Lincei (8) 4, 360 (1948).

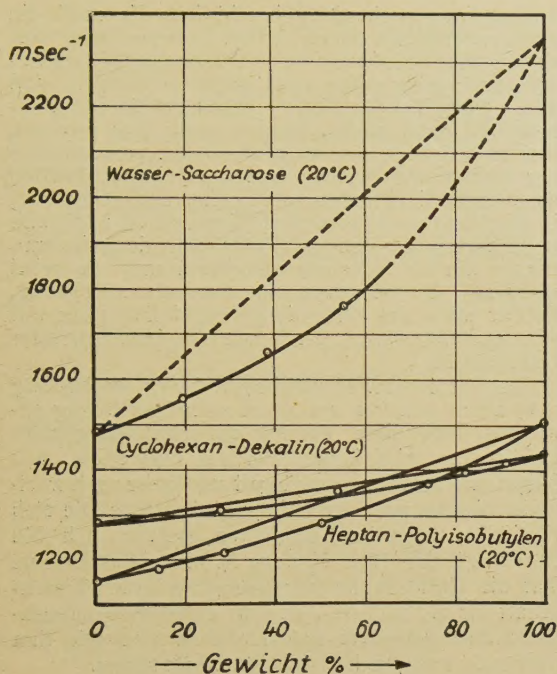


Abb. 1 In der Abbildung sind die experimentellen Werte von v_x und die berechneten (untere Kurven) mit der oben genannten Formel verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend

Die wesentlich größere Schallgeschwindigkeit in der Richtung der Faser als in der senkrechten Richtung in Zellulose in festem Zustand (z. B. 4670 und 1390 m/sec. für Esche-Holz) ist der Wirkung der Hohlräume zuzuschreiben.

Die Bildung von Aggregaten oder von Mizellen erhöht die Schallgeschwindigkeit. Man findet diese Erscheinung nicht nur im Fall der hochpolymeren Substanzen (Polythene), sondern auch bei wässrigen und alkoholischen Lösungen von Seifen (Natrium-Ölsäure, Kalium-Laurinsäure) und bei einigen nicht ionischen Waschmitteln (Kondensationsprodukte von Äthylenoxyd mit Kaprylalkohol) in dem Gebiet, in dem Mizellen existieren.

Baccaredda und Mitarbeiter haben für die obengenannten Lösungen kleinere Kompressibilitätswerte im Vergleich zu jenen, die man für ideale Lösungen erwarten sollte, beobachtet.

W. Meskat (Dormagen). Es wäre doch von besonderer Bedeutung, wenn man mit dieser Methode auch die Dichteänderung in Lösungen bestimmen und damit gewisse Aussagen über einen inhomogenen Zustand der Lösung machen könnte. Es ist dies von Bedeutung im Zusammenhang mit bestimmten Spinnlösungen.

G. Schmid (Stuttgart). Es wäre wohl vor allem interessant, einmal Seifenlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration auf ihre Schalldispersion zu untersuchen. Die Seifenlösungen gehen ja bei einer bestimmten kritischen Konzentration sehr plötzlich aus dem molekulardispersen Zustand in Mizellen über, was sich z. B. in einem plötzlichen starken Abfall der Leitfähigkeit bei niederen Frequenzen und Anstieg des Debye-Effektes bei hohen Fre-

quenzen bemerkbar macht¹⁰⁾. Hier ist zweifellos bei derselben Konzentration auch eine Unstetigkeit in der Schallgeschwindigkeit und Schalldispersion zu erwarten.

G. Natta (Milano). Für ideale Lösungen, bei welchen die Additivität der Volumina bei Mischvorgängen gilt, ist der berechnete Wert der Ultraschallgeschwindigkeit der gelösten Substanz unabhängig von der Konzentration. Diese Erscheinung war z. B. für Lösungen von Polyisobutylene in n-Heptan genau verifiziert, aber nicht für die Lösungen von Polythenen in Paraffin.

Die Lösungen von Seifen, die Mizellen bilden, ergaben höhere Dichten und Ultraschallgeschwindigkeiten als die, die aus idealen Lösungen zu erwarten waren¹¹⁾.

Eine ausführliche Untersuchung auf diesem Gebiet für andere Hochpolymere könnte interessante Angaben über den Zustand der Hochpolymeren in verschiedenen Lösungsmitteln liefern.

Pawlowski (Dormagen). Spinnlösungen sind partiell homogen. Kann man über den Zustand in Spinnlösungen, der sich ja zeitlich dauernd ändert, rasch Aussagen aus solchen Schallgeschwindigkeitsmessungen gewinnen? Ist insbesondere polymereinheitlich und polymeruneinheitlich unterscheidbar?

G. Natta (Milano). Derartige Dinge wurden noch nicht gemessen. Ich bitte um Zusendung der Lösungen.

Pawlowski (Dormagen). Die Lösungen sind leider nur kurze Zeit haltbar. Dies ist daher nicht möglich.

H. A. Stuart (Hannover). Sind molekulardisperse und nichtmolekulardisperse Systeme unterscheidbar?

G. Natta (Milano). Wenn die Systeme nicht zu viskos sind, sollten molekulardisperse und nichtmolekulardisperse Systeme in den meisten Fällen unterscheidbar sein. Doch für sehr viskose Lösungen, in denen der Ultraschall stark absorbiert wird, sind Messungen der Schallgeschwindigkeit sehr schwierig.

G. Schmid (Stuttgart). Diese Frage hängt wohl eng mit der zusammen, ob die Dichtekurven linear sind oder nicht!

W. Meskat (Dormagen). Da die Formeln wahrscheinlich auch hier nur für ideale Lösungen gelten, müßte versucht werden, diese Formeln zu erweitern, um Unterschiede auch in nichtmolekulardispersen Lösungen zu erfassen.

A. Münster (Mannheim). Die Forderung der Volumenadditivität ist im Gebiet der osmotischen Messungen, wie zahlreiche Untersuchungen zeigen, mit großer Annäherung erfüllt. Die Messungen könnten daher bis zu Konzentrationen von mindestens 0,5–1 g/l ausgeführt werden.

¹⁰⁾ Schmid, G. und E. C. Larsen, Z. Elektrochem. 44, 651 (1938).

¹¹⁾ Baccaredda, Baldacci e Danusso in „Annali di Chimica“ 1950 (im Druck).

G. Natta (Milano). Die Messungen von Schallgeschwindigkeiten an hochpolymeren Substanzen sind ziemlich jung und leider bis jetzt nur an einer begrenzten Zahl von Verbindungen ausgeführt worden. Daher stehen zu wenige Angaben zur Verfügung, um die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zur Lösung struktureller Fragen zu beurteilen.

Nach unserer Erfahrung sind wir der Meinung, daß diese neue Methode große Möglichkeiten gibt, und dies nicht nur für den Fall von idealen, sondern auch bei nichtidealen Lösungen, da die Abweichungen aus der Idealität wahrscheinlich mit besonderen Assoziations- und Solvations-Erscheinungen oder Mizellenbildung in Beziehung stehen.

Es wäre auch sehr interessant, die Ultraschallgeschwindigkeit direkt an kleinen Proben (Filmen, Fäden usw.) von festen, ev. orientierten Substanzen messen zu können, aber leider gibt es für diesen Zweck noch keine so einfache Methode wie diejenige, die man für die Flüssigkeiten zur Verfügung hat.

O. Kratky (Graz). Ich wollte gar nichts mehr zum Thema sagen, sondern habe das Wort nur erschlichen, um im Namen der Tagungsteilnehmer — ich spreche sicher allen aus dem Herzen — Herrn Kollegen Müller unseren wärmsten Dank zum Ausdruck zu bringen. Ich bewundere Herrn Müller,

daß er das zustande gebracht hat. Es muß ein außerordentliches Stück Arbeit gewesen sein. Wer einmal als Funktionär einer wissenschaftlichen Gesellschaft gezwungen war, dafür zu sorgen, daß sich rechtzeitig ein Redner bereit erklärt zu kommen und dann auch wirklich da ist, der versteht, was es bedeutet, eine so große Reihe von Rednern zur Zusage und Reise zu bewegen. Und schließlich auch noch die Manuskripte vorher und rechtzeitig in die Hand zu bekommen! Wenn schon nicht alle n , so doch wenigstens $n-1$ (das fehlende „schwarze Schaf“ bin ich, aber auf das eine kommt es dabei nicht an). Es ist schon eine besondere Leistung, daß er alles das zustande gebracht hat, ganz auf sich gestellt, ohne bestehende Organisation oder Gesellschaft.

Das Verdienst wird nicht nach der Arbeitsleistung (τ) allein, sondern vor allem nach dem Erfolg gemessen. Daß diese Tagung ein durchschlagender Erfolg war, wird keiner von uns bezweifeln. Wir haben uns zusammengekämpft und gehen mit wertvollen Anregungen bereichert nach Hause, die sich zweifellos fruchtbar auswirken werden. Ich bin überzeugt, daß Herr Kollege Müller durch seine Tat die Entwicklung der hochpolymeren Wissenschaft für die nächste Zeit sehr entscheidend beeinflusst und gefördert hat. Dafür wollen wir ihm nochmals unseren herzlichsten Dank sagen.

Autorenverzeichnis*)

- Baccaredda, M. 190
 Barrer, R. M. 158, 177, 187, 188, 189
 Brenschede, W. 20, 54, 67, 69, 70, 73, 74, 75, 99, 113, 137, 138, 176
 Decker, P. 99, 100
 Donnet, J. B. 114
 Fuchs, O. 98, 114
 George, W. 140
 Haase, R. 97, 100, 159, 188
 Hengstenberg, J. 20
 Hermann, C. 16, (36)
 Hermans, P. H. 3, 23
 Hess, R. 14, 36, 114
 Hock, L. 21, 57, 159
 Goldstein, K. R. 54, 99, 139, 157
 Hosemann, R. 13, 16, 19, 22, 36, 38, 115, 195
 Jenckel, E. 14, 22, (65), 66, 69, 71, 73, 74, 81, 97, 113, 137, 138, 139, 159, 160, 175, 176, 177, 196
 Jost, W. 1
 Kast, W. (9), 11, 12, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 38, 39, 40, 53, 54, 56, 67, 69, 72, 80
 Keller, A. 20, 56, 70, 71, 74, 175, 177, 189
 Kiessig, H. 38, 56
 Knappe, W. 176, 196
 Kordes, E. 140
 Kratky, O. 9, 11, 19, 20, 24, 36, 37, 39, (53), 53, 56, 66, 67, 69, 72, 73, 82, 100, 198
 Kuhn, H. 114, (133), 133, 136, 137, 138
 Leuchs, O. 98
 Matthes, A. 139, 196
 Meskat, W. 12, 20, 38, 54, 74, 75, 97, 111, 114, 157, 195, 197
 Mittag, T. 73
 Meyer, K. H. 9, 24
 Müller, F. H. 1, 10, 24, 54, 57, 70, 71, 72, 73, 74, 81, 83, (94), 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 112, 113, 115, 119, 137, 138, 139, 140, (156), 156, 157, 158, (187), 188, 190, 194, 196
 Münster, A. 14, 97, 141, 157, 158, 159, 175, 188, 197
 Natta, G. 190, 193, 194, 195, 196, 197, 198
 Neugebauer, Th. 83
 Nielsen, A. 97, 175, 195
 Nietzsche, S. 176
 Pawlowski, J. 112, 197
 Peterlin, A. 70, 72, 75, 80, 81, 82, 195, 196
 Pfeiffer, H. H. 65, 66, 67, 73, 116, 175
 Reinecke, H. 74, 102
 Scheele, W. 103, 111, 112, 113, 114, 116, 118, 119, (175), 176
 Schmelzer, Chr. 101, 138
 Schmid, G. (193), 193, 194, 195, 196, 197
 Scott-Blair, G. W. 118
 Sippel, A. 20, 74, 99, 136, 158, 194
 Smekal, A. 13, 23, 67, 80, 81, 82, (111), 111, 112, 116, 117, 176, 189
 Steurer, E. 21, 57
 Stuart, H. A. 14, 56, 57, 57, 66, 67, 68, 73, 74, (80), 80, 81, 82, 98, 102, 157, 159, 175, 196, 197
 Timm, T. 103
 Van der Wyk 9
 Woebcken, W. 99
 Wolf, K. 82, 96, 98, 133, 137
 Würstlin, F. 84, 94, 97, 98, 99, 102, 176

*) Die fett gedruckten Zahlen beziehen sich auf Referate, die Zahlen in Klammern auf Diskussionsleitung.

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift“ werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

- Alexander, P. (London), Beziehungen zwischen Struktur und chemischer Reaktionsfähigkeit von Wollfasern.
- Auerbach, R. (Neumünster/Holst.), Über elektrokinetische Transformation.
- Hermans, P. H. (Utrecht, Holland) und W. Kast (Krefeld), Über den Streckvorgang bei künstlichen Zellulosefasern.
- Hoyer, H. (Leverkusen), Wasserstoffbrückenbindung und chromatographische Trennbarkeit.
- Hüttig, G. F., O. Theimer und W. Mehlo (Graz), Zur Theorie der Adsorption III. Die Isothermen des Systems $\text{BaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und deren Auswertung.
- Kratky, O., E. Porod und E. Treiber (Graz), Röntgenographisches Studium der Deformationsvorgänge an Hermanschen Hydratzellulosefäden.
- Kruse, J. (Hamburg-Othmarschen), Über den Deformationsmechanismus füllstoffbeschwerter Kautschuk-Vulkanisate.
- Lange, H. (Düsseldorf), Über den Einfluß gewöhnlicher Elektrolyte auf die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen.
- , Beziehungen zwischen dem zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung von Netzmittellösungen und der Benetzungsgeschwindigkeit.
- László, Z. (Budapest), Beiträge zu elektroosmotischen Erscheinungen im Wechselfeld.
- Lauer, K. (Alexandria), Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 15. Mittlg.: Zur Umsetzung von Baumwollzellulose mit NaOH .
- , Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 16. Mittlg.: Zur Kenntnis der Struktur der Baumwollfaser.
- , Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 17. Mittlg.: Die Dichte von Zellulosefasern.
- , Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 18. Mittlg.: Die Wärmestönung bei der Bildung der Zellulose-Hydrate I und III.
- Mennenö, S. und M. Fahrenbrock (Düsseldorf), Über elektronenmikroskopische Abbildung lebender Zähne mit Hilfe des Polymerisationsabdruckverfahrens.
- Müller, F. H. (Marburg/L.), Die Abschätzung thermodynamischer Kenngrößen, insbesondere bei bimären Lösungen, aus dielektrischen Messungen.
- Pfeil, E. und W. Kanngießer (Hann.-Münden), Charakterisierung hochmolekularer Naturstoffe.
- Prakash, Satya und Prem Nath Saxena (Allahabad), Die Viskositätsänderungen an gelbildenden Solen in Abhängigkeit von Zeit und Elektrolytkonzentrationen.
- Ramsauer, R. (Witten/Ruhr), Freie Grenzflächenenergie und Schleiffestigkeit von Glas.
- Reitstötter, J. (Berlin), Zum derzeitigen Stand des Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenrechts in Deutschland.
- Sata, N. H. Okuyama und K. Chujo (Osaka, Japan), Über die Ultraschall-Depolymerisation von Polyvinylalkohol.
- Scheele, W. und T. Timm (Hannover), Über die Anwendung der de Waale-Ostwaldschen Interpolationsformel in der Rheologie.
- , Über einen Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit des nicht Newtonschen Fließens bei Kettenpolymerisation und ihrem Einfrierbereich.
- Schultze, K. (Hamburg), Die Benetzbarkeit und einige Methoden zu ihrer Messung.
- Theimer, O. (Graz), Zur Theorie der Adsorption IV. Kritische Darstellung der neueren Adsorptionstheorien.
- Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller (Buenos Aires), Eine Mikroküvette zur Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Sols.
- Waeser, B. (Kollmar/Holst.), Mischen, Rühren, Homogenisieren und Emulgieren (Patentbericht).
- Zahn, H. (Heidelberg), Über die Reaktion von 1,3-Difluor-4,6-dinitrobenzol mit Faserproteinen und Aminosäuren. 1. Mittlg.

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von Dozent Dr. Heinrich Thiele (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 — Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstiteration und Elektrotiteration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

In diesem Buch ist eine Fülle von neuen erprobten kolloidchemischen Versuchen dargeboten, so daß dem Studierenden nicht eindrucksvoller gezeigt werden kann, wie umfassend, vielfältig und entwicklungsfähig die Kolloidchemie, dieses angewandte Sondergebiet der physikalischen Chemie, ist. — Äußerst wertvoll sind die zahlreichen Literaturangaben sowie die Würdigung alter Erfahrungen und Erkenntnisse neben den neuen. Nicht nur den Studierenden, auch dem Meister im Fach, dem angewandten Chemiker und Physiker, dem Pharmakologen, Biologen und Mediziner, dem Wasserfachmann und Keramiker wird das Buch zahlreiche Anregungen geben können, so viel ist darin mit Fleiß und ordnendem, kritischem Sinn zusammengetragen worden.

Pharmazeutische Zentralhalle

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von Dr. Ludwig Kratz (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugslektrode bei pH-Untersuchungen

I have found this a fascinating book, full of much new information on the glass electrode, full of interesting comments regarding glass electrode papers in „der Amerikanischen Literatur“ and regarding techniques followed „in angelsächsischen Ländern“, full of details of German methods and attitudes and complete with an extensive and exhaustive bibliography. Kratz's book is a „must“ for those glass electrode workers who wish to know the latest and best details of glass electrode methods and applications.

M. Dole

in „Journal of the American Oil Chemist's Society“

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. Arthur Zart (Wuppertal)

(Technische Fortschrittsberichte Band 51)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, 1950

Brosch.: DM 17,40 Ganzl.: DM 19,50

Dr. A. Zart berichtet in diesem Buch über die Fortschritte, welche auf dem Gebiet der Kunstseide und Stapelfaser im Verlauf der letzten 15 Jahre gemacht wurden. Seine reichen, jahrelangen Erfahrungen ermöglichten ihm, dem Leserkreis einen klaren, erschöpfenden Überblick über die schnelle Entwicklung und Rohstoffverwertung sowie der Faserherstellung und -verwertung mit ihren großen Erfolgen zu vermitteln. Für jeden Fachmann, der sich mit den Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

Melliand Textilberichte

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT